



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001133965 A**

(43) Date of publication of application: 18.05.01

(51) Int. Cl

G03F 7/00

B41N 1/14

G03F 7/004

G03F 7/032

G03F 7/033

G03F 7/039

G03F 7/30

G03F 7/38

(21) Application number: 11322190

(22) Date of filing: 12.11.99

(30) Priority:

16.11.98 JP 10324734

17.11.98 JP 10326340

12.01.99 JP 11004985

27.07.99 JP 11211957

27.07.99 JP 11211958

24.08.99 JP 11236705

(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEMICALS CORP**

(72) Inventor:

HIDAKA KATSUHIKO

TSUCHIYA TATSUTADA

AKAMATSU MASAO

YAGISAWA HIROMASA

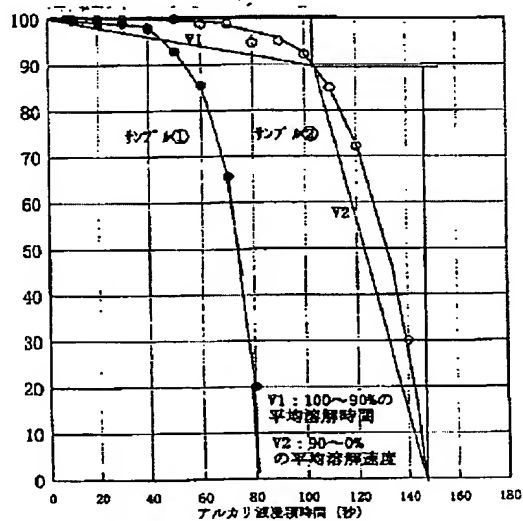
(54) **POSITIVE PHOTOSENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE, ITS PRODUCING METHOD AND POSITIVE IMAGE FORMING METHOD**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a positive photosensitive planographic printing plate having superior sensitivity characteristics to near infrared light, not requiring post heat treatment and also having good preservability, chemical resistance and printing resistance and to provide a positive image forming method.

SOLUTION: The positive photosensitive planographic printing plate has a photosensitive layer containing a photothermal conversion material having its absorption region in the wavelength range of 600-1,300 nm and an alkali-soluble resin. The velocity of dissolution of the photosensitive layer in an alkali developing solution becomes higher from the surface part toward the lower layer part in the unexposed state.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



THIS PAGE BLANK (ISPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-133965

(P2001-133965A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	2 H 1 1 4
7/032		7/032	
7/033		7/033	

審査請求 未請求 請求項の数79 O L (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-322190

(22) 出願日 平成11年11月12日 (1999. 11. 12)

(31) 優先権主張番号 特願平10-324734

(32) 優先日 平成10年11月16日 (1998. 11. 16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-326340

(32) 優先日 平成10年11月17日 (1998. 11. 17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-4985

(32) 優先日 平成11年1月12日 (1999. 1. 12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 日高 克彦

茨城県鹿島郡波崎町砂山14番地 三菱化学

株式会社鹿島事業所内

(72) 発明者 土谷 達格

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

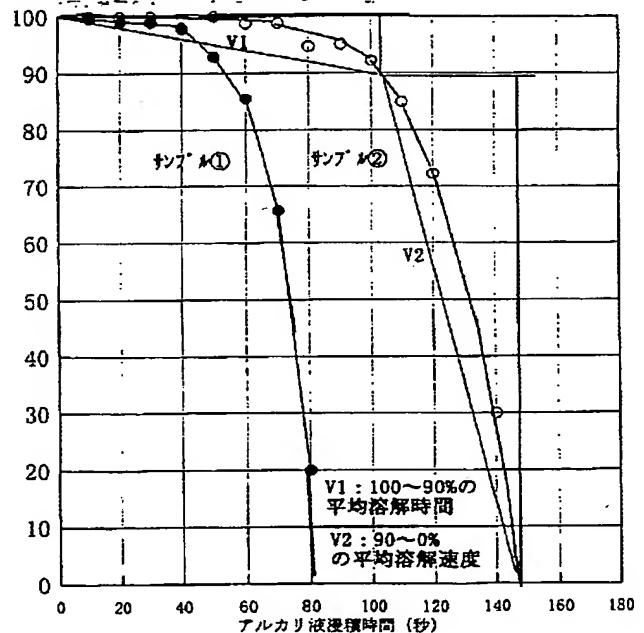
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性平版印刷版、その製造方法およびポジ画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 近赤外光に対し優れた感度特性を有し、後加熱処理を必用とせず、更に保存性、対薬品性、及び耐刷性の良好なポジ型感光性平版印刷版、その製造方法及びポジ画像形成方法を提供する。

【解決手段】 波長600nm～1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光層を有し、未露光の状態で、該感光層のアルカリ現像液に対する溶解速度が表面部から下層部に向かって大となるように構成されてなることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 波長 600 nm～1300 nm の範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光層を有し、未露光の状態、該感光層のアルカリ現像液に対する溶解速度が表面部から下層部に向かって大となるように構成されてなることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 2】 波長 600 nm～1300 nm の範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光層を有し、未露光の状態、該感光層のアルカリ現像液に対する溶解速度が表面部から連続的に下層部に向かって大となるように構成されてなることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 3】 レーザ光によって露光される請求項 1 または 2 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 4】 感光層中に、感光層表面から拡散された極性基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 5】 感光層表面から拡散された極性基を有する化合物が、水分子であることを特徴とする請求項 4 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 6】 感光層が単層からなる請求項 1 乃至 5 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 7】 感光層が複数層の積層体である請求項 1

乃至 5 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 8】 感光層の厚さ方向の溶解性の傾斜度が 2 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 9】 未露光の感光層をアルカリ現像液で現像したときに残膜率が 80% に到達する時間 (t) の半分の時点 (t/2) における感光層の溶解率が、0.01～20% であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 に記載のポジ型感光性組成物。

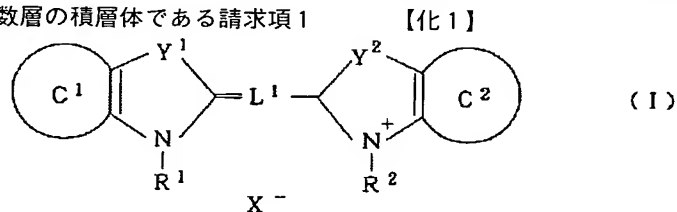
【請求項 10】 感光層のガラス転移温度が 50℃～80℃ である請求項 1 乃至 9 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 11】 アルカリ可溶性樹脂として、少なくともノボラック樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 10 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 12】 アルカリ可溶性樹脂として、少なくともポリビニルフェノール樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 10 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 13】 光熱変換物質がシアニン色素である請求項 1 乃至 12 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 14】 シアニン色素が、下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする請求項 13 に記載のポジ型感光性平版印刷版

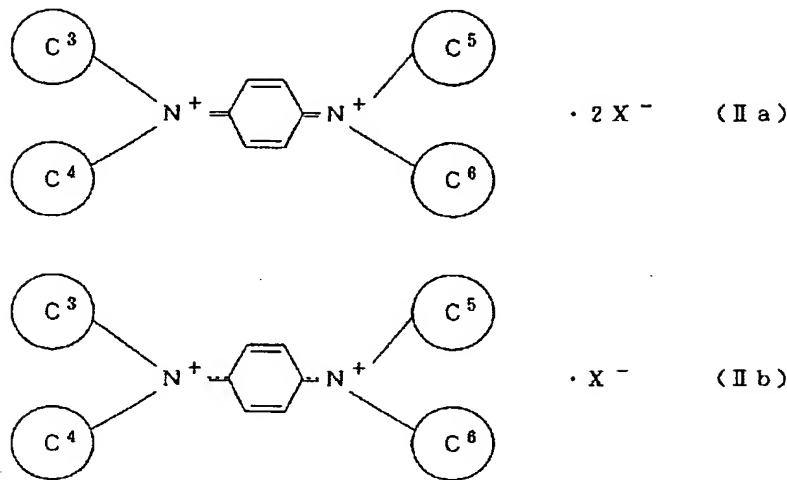


〔式 (I) 中、環 C1 及び環 C2 は各々独立して、置換基を有していても良いベンゼン環またはナフタレン環を表し、Y1 及び Y2 は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を表し、R1 及び R2 は各々独立して、置換基を有していても良い炭化水素基を表し、L1 は置換基を有していても良いトリ、ペンタ、またはヘプタメチン基を表し、該ペンタまたはヘプタメチン基上の 2 つの置換基が互いに結合して炭素数 5～7 のシクロアルケン環を形成していても良く、X- は、対アニオンを表す。〕

【請求項 15】 光熱変換物質が分子内に N、N-ジアリールイミニウム骨格を少なくとも一つ有する化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 12 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 16】 分子内に N、N-ジアリールイミニウム骨格を少なくとも一つ有する化合物が、下記一般式 (IIa) または (IIb) で表される化合物であることを特徴とする請求項 12 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【化 2】



〔式 (I 1 a) 及び (I 1 b) 中、C³ ~ C⁶ は、各々独立して置換基を有していても良いベンゼン環を表す。X⁻ は対アニオンを表す。また、式中、窒素原子に挟まれたシクロヘキサジエン環は、置換基を有していても良い。〕

【請求項 17】 感光層中に更に、溶解抑制剤を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 16 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 18】 溶解抑制剤が、スルホン酸エステル化合物であることを特徴とする請求項 17 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 19】 溶解抑制剤が、トリアリールメタン骨格を有する化合物であることを特徴とする請求項 17 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 20】 アルカリ可溶性樹脂が、フェノール性水酸基を有し、該フェノール性水酸基の少なくとも一部が、スルホン酸化合物によってエステル化されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 19 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 21】 感光層中に更に、酸発色性色素を有することを特徴とする請求項 1 乃至 20 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 22】 酸発色性色素が、分子内にラクトン骨格を有する化合物であることを特徴とする請求項 21 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 23】 感光層中に更に、熱の作用によりアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 22 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 24】 熱の作用によりアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物が、メラミン骨格を有する化合物であることを特徴とする請求項 23 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 25】 感光層表面から極性基を有する化合物が拡散されたものである請求項 24 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 26】 極性基を有する化合物が水分子である請求項 25 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 27】 感光層が、光酸発生剤を実質的に含まない請求項 1 乃至 26 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 28】 感光層が、紫外光の照射によっては、アルカリ現像液に対する溶解速度が実質的に変化しないものである請求項 1 乃至 27 に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項 29】 感光層中の残留溶媒が 6% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 28 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 30】 感光層が、波長 600 nm ~ 1300 nm の光照射によっては、実質的に化学変化を伴わないものである請求項 1 乃至 29 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 31】 感光層が、波長 250 nm ~ 600 nm の光照射によっては、実質的に化学変化を伴わないものである請求項 1 乃至 30 に記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 32】 波長 600 nm ~ 1300 nm の範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光層を有し、光密度が 2.0×10^6 mJ/s · cm² 以上レーザー光ビームによって露光されるポジ型感光性平版印刷版において、未露光の状態では、該感光層のアルカリ現像液に対する溶解速度が表面部から下層部に向かって大となるように構成されてなることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 33】 波長 600 nm ~ 1300 nm の範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、感光層表面から感光層中へ極性基を有する化合物を拡散させることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項 34】 波長 600 nm ~ 1300 nm の範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、感光層表面から感光層中へ極性基を有する化合物を拡散させることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、感光層の上部から感光層の内部に水分子を拡散させることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項35】 波長600nm～1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、絶対湿度0.007kg/kg'以上の雰囲気と接触せしめることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項36】 波長600nm～1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光層を有し、レーザー光によって露光可能なポジ型感光性平版印刷版において、支持体上に感光層が形成された後、絶対湿度0.007kg/kg'以上の雰囲気と接触されてなることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

【請求項37】 絶対湿度0.007kg/kg'以上の雰囲気との接触を30～100℃で加熱下に保持することを特徴とする請求項36に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項38】 加熱下保持する工程における湿度条件が、絶対湿度0.007kg/kg'～0.2kg/kg'であることを特徴とする請求項37に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項39】 加熱下保持する工程における湿度条件が、絶対湿度0.018kg/kg'～0.1kg/kg'であることを特徴とする請求項38に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項40】 波長600nm～1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、感光層表面から化合物の拡散反応を行うことによって、該感光層のアルカリ現像液に対する溶解速度が表面部から下層部に向かって連続的に大となるようにすることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項41】 拡散される化合物が、極性基を有するものであることを特徴とする請求項40に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項42】 拡散される化合物が、水分子であることを特徴とする請求項40に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項43】 波長600nm～1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、水分を含有する保護材と重ね合わせて加熱下に保持することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項44】 保護材の水分含量が1～10重量%で

ある請求項43に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項45】 波長600nm～1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光層を有し、レーザー光によって露光可能なポジ型感光性平版印刷版において、支持体上に感光層が形成された後、水分を1～10%含有する保護材と重ね合わせて加熱下に保持することによって、水分子が感光層中へ拡散されてなることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

【請求項46】 ポジ型感光性平版印刷版を保護材と重ね合わせて30～100℃で加熱下に保持する請求項45記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項47】 波長600nm～1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光層を支持体上に形成した後、水分を1～10重量%含有する保護材と重ね合わせて加熱下に一定時間保持することを特徴とするレーザー光によって露光可能なポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項48】 波長600nm～1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光層を支持体上に形成した後、水分を1～10重量%含有する保護材と重ね合わせて加熱下に一定時間保持することによって、未露光の状態で該感光層のアルカリ現像液に対する溶解速度が表面部から下層部に向かって連続的に大となるようにすることを特徴とするレーザー光によって露光可能なポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項49】 波長600nm～1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、水分を1～10重量%含有する保護材と重ね合わせた所定の大きさの平版印刷版を堆積し、該堆積した平版印刷版の少なくとも側面全体を非透湿性材料で覆い、加熱下に保持することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項50】 波長600nm～1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、水分を1～10重量%含有する保護材と重ね合わせてコイル条に巻き取り、該コイル条の平版印刷版の少なくとも側面全体を非透湿性材料で覆い、加熱下に保持することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項51】 波長600nm～1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、流体を衝突させながら、加熱下に保持することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項52】 該流体の絶対湿度が 0.007 kg/k g' 以上であることを特徴とする請求項51に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項53】 該流体の衝突速度が $0.5\sim 20\text{ m/s}$ であることを特徴とする請求項51又は52に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項54】 波長 $600\text{ nm}\sim 1300\text{ nm}$ の範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、室内の温度が $30\sim 100^\circ\text{C}$ であり、室内の絶対湿度が 0.007 kg/k g' 以上の所定の大きさの室にいれ、室内の空気を循環させることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項55】 波長 $600\text{ nm}\sim 1300\text{ nm}$ の範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、水分を $1\sim 10$ 重量%含有する保護材と重ね合せた所定の大きさの平版印刷版を堆積し、該堆積した平版印刷版を室内の温度が $30\sim 100^\circ\text{C}$ の所定の大きさの室に入れ、室内の空気を循環させることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項56】 波長 $600\text{ nm}\sim 1300\text{ nm}$ の範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、水分を $1\sim 10$ 重量%含有する保護材と重ね合せた所定の大きさの平版印刷版を堆積し、該堆積した平版印刷版の側面を発熱体で覆い、該発熱体を加熱し、加熱下に保持することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項57】 発熱体が面状であることを特徴とする請求項56に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項58】 発熱体が印刷版の側面に接触していることを特徴とする請求項56又は57に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項59】 波長 $600\text{ nm}\sim 1300\text{ nm}$ の範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、保護材と重ね合せた所定の大きさの平版印刷版を堆積し、その上下両面のほぼ全面に断熱材を当てた状態で加熱下に保持することを特徴とするポジ型感光性印刷版の製造方法。

【請求項60】 波長 $600\text{ nm}\sim 1300\text{ nm}$ の範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、保護材と重ね合せて、断熱性の芯材上に感光性印刷版と合い紙を重ねて巻取り、その外周を断熱材で被覆し、その状態で加熱下に保持することを特徴とするポジ型感光性印刷版の製造方法。

【請求項61】 保護材の水分含有量が $1\sim 10$ 重量%

である請求項59又は60に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項62】 感光性印刷版と合い紙を交互に積層する前に、感光性印刷版を加熱下に保持する温度に対して $\pm 10^\circ\text{C}$ の範囲の温度に昇温する請求項59乃至61に記載のポジ型感光性印刷版の製造方法。

【請求項63】 波長 $600\text{ nm}\sim 1300\text{ nm}$ の範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、感光層表面から極性基を有する化合物の拡散を行うに先だって、 $20^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で一定時間乾燥させる乾燥工程を有することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項64】 波長 $600\text{ nm}\sim 1300\text{ nm}$ の範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、絶対湿度 0.007 kg/k g' 以上の雰囲気と接触せしめるに先だって、 $20^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で一定時間乾燥させる乾燥工程を有することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項65】 該乾燥工程において、 $20^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で一定時間乾燥させることにより、感光層の残留溶媒を 10 重量%以下とすることを特徴とする請求項63又は64に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項66】 該乾燥工程が2つの工程を有し、第1の乾燥工程において、 $20^\circ\text{C}\sim 55^\circ\text{C}$ の範囲で一定時間乾燥させ、第2の乾燥工程において、第1の乾燥工程よりも高い温度で一定時間乾燥させることを特徴とする請求項63乃至65に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項67】 該乾燥工程が2つの工程を有し、第1の乾燥工程において、 $20^\circ\text{C}\sim 55^\circ\text{C}$ の範囲で $10\sim 120$ 秒間乾燥させることを特徴とする請求項66に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項68】 該乾燥工程において、ポジ型感光性平版印刷版の感光層の恒率乾燥終了点を 25 秒以上で乾燥させることを特徴とする請求項63乃至67に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項69】 該乾燥工程において、乾燥前の感光層のガラス転移温度より 10°C 高い温度以下で乾燥させることを特徴とする請求項63乃至68に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項70】 該乾燥工程において、乾燥後の感光層のガラス転移温度を $50\sim 60^\circ\text{C}$ とすることを特徴とする請求項63乃至69に記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項71】 請求項1乃至32又は36のいずれかに記載のポジ型感光性平版印刷版に、波長が $600\sim 1300\text{ nm}$ の範囲のレーザー光を照射して走査すること

によって画像を映写して露光せしめ、次いでアルカリ現像液で現像を行うポジ画像形成方法。

【請求項72】 請求項33乃至35又は37乃至70のいずれかに記載のポジ型感光性平版印刷版の製造方法によって得られたポジ型感光性平版印刷版に、波長が600nm～1300nmの範囲内のレーザ光を照射して走査することによって画像を映写して露光せしめ、次いでアルカリ現像液で現像を行うポジ画像形成方法。

【請求項73】 請求項1乃至32に記載のポジ型感光性平版印刷版に、波長600nm～1300nmの範囲のレーザ光を照射して露光した後、直接アルカリ現像工程に付すことを特徴とするポジ画像形成方法。

【請求項74】 レーザ光ビーム照射時の光強度が、 $2 \times 10^6 \text{ mJ/s} \cdot \text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項71乃至73に記載のポジ画像形成方法。

【請求項75】 請求項13又は14に記載のポジ型感光性平版印刷版に、波長域830nm付近のレーザ光を照射して走査することによって画像を映写して露光せしめ、次いでアルカリ現像液で現像を行うポジ画像形成方法。

【請求項76】 請求項15又は16に記載のポジ型感光性平版印刷版に、波長域1064nm付近のレーザ光を照射して走査することによって画像を映写して露光せしめ、次いでアルカリ現像液で現像を行うポジ画像形成方法。

【請求項77】 アルカリ現像液が、アルカリ金属の水酸化物とアルカリ金属の珪酸塩とを含有し、pHが12以上であり、かつ、シリコン類を含有することを特徴とする請求項71乃至76に記載のポジ画像形成方法。

【請求項78】 アルカリ現像液が、両性界面活性剤を含有することを特徴とする請求項71乃至77に記載のポジ画像形成方法。

【請求項79】 請求項1乃至32に記載のポジ型感光性平版印刷版を用いて印刷を行う方法であって、該ポジ型感光性平版印刷版に波長が600nm～1300nmの範囲内のレーザ光を照射して走査することによって画像を映写して露光せしめ、次いでアルカリ現像液で現像し、現像され画像形成された印刷版にインキを供給し、該インキを被印刷物に画像転写することを特徴とする、印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は近赤外光によって露光可能なポジ型感光性平版印刷版、その製造方法およびそれを用いたポジ画像形成方法に関し、更に詳しくは、半導体レーザやYAGレーザを用いた直接製版に適したポジ型感光性平版印刷版、その製造方法および露光現像方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 感光性平版印刷版を用いた製版方法とし

て、コンピュータ画像処理技術の進捗に伴い、デジタル画像情報から、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、レーザ光あるいはサーマルヘッド等により、直接レジスト画像を形成する感光または感熱ダイレクト製版システムが注目されている。特に、高出力の半導体レーザを用いる、高現像度のレーザ感光ダイレクト製版システムは、半導体のレーザが長寿命であり、かつ、小型であることから、その実現が強く望まれている。

【0003】 一方、従来より、レーザ光の感光または感熱を利用した画像形成方法としては、昇華転写色素を利用して平版印刷版を作成する方法が知られている。例えば、ジアゾ化合物の架橋反応を利用し、平版印刷版を作成する方法（例えば、特開昭52-151024号、特公平2-51732号、特開昭50-15603号、特公平3-34051号、特公昭61-21831号、特公昭60-12939号、米国特許第3664737号の公報または明細書等参照）、ニトロセルロースの分解反応を利用して平版印刷版を作製する方法（例えば、特開昭50-102403号、特開昭50-102401号等の公報参照）等が知られている。

【0004】 また、近年、化学増幅型のフォトレジストに長波長光線吸収色素を組み合わせた技術が散見されるようになった。例えば特開平6-43633号明細書には特定のスクリウム色素に光酸発生剤およびバインダーを組合せた感光材料が開示されている。更にこれに類する技法として赤外線吸収色素、潜伏性ブレンステッド酸、レゾール樹脂およびノボラック樹脂を含む感光層を半導体レーザ等により像状に露光し平版印刷版を作製する技術が提案されており（特開平7-20629号明細書）、更に、前記潜伏性ブレンステッド酸に代えs-トリアジン化合物を用いる技術も開示されている（特開平7-271029号明細書）。

【0005】 これら従来の方法は、実用上、感度や保存性が必ずしも充分ではなく、更に製版工程時において露光後のプレーヒート（加熱処理）が必要であり、作業時間および機器のスペースならびに設備コストにおいて問題があった。またプレーヒートの温度が感度や耐刷性、耐薬性に大きく影響するため、ユーザーでの温度管理が厳しく求められた。こういった問題を解決すべく加熱処理の入らない熱変換型のポジ型感光性平版印刷版として、特開平8-207013が提案されており、ノボラック樹脂とシアニン色素ならびに溶解抑制スルホン酸エステル類の組み合わせによるアルカリ性現像液に不溶解な感光層膜を形成し、レーザを照査することにより可溶性に変化させ画像を形成するという技術も開示されている。また、これと同様な技術が、WO97/39384にも開示されている。

【0006】 従来のレーザ露光ポジ型感光性平版印刷版は、上述のように、光酸発生剤等を感光剤に配合し、レーザ光のエネルギーを用いて添加剤を化学変化させる

ことによって感光層の溶解性を上げる方法が採用されているのに対し、特開平8-207013に開示されたポジ型感光性平版印刷版は、感光層のアルカリ可溶性が、レーザー光照射によって生じる熱そのものによって増大することが最大の特徴であり、感光層のアルカリ可溶性が増大する際に、実質的に化学変化を生じないものである。また、溶解抑止剤その他の添加剤に、紫外線(UV)非感光性のものを使用すれば、感光層がUVに非感光となり、白色灯下でも作業を行うことができるという利点を有する。

【0007】レーザー露光によって、ポジ画像を形成させようとする場合、感光層の1点にレーザー光が照射される時間は極めて短いため、その光感度が問題となる。化学変化を促進して光感度を上げるためには、エネルギーの高い短波長の光を照射することが望ましいが、短波長のレーザー発振器は高出力のものを得ることが難しいという問題がある。

【0008】また、光エネルギーを熱に変換して熱により化学変化を進める場合、照射時間が極めて短いことから、光熱変換物質の添加量を増加して熱変換量を多くしようすると、感光層の表面近傍で光が吸収されてしまい、内部の層では、光は、減衰するため反応が極端に悪くなる。その結果、溶解スピードが膜の下層部に向かって減衰してしまい照射部全体の溶解時間は促進されず感度を上げることに對し限界が生じるという問題があった。

【0009】この問題に對し該感光層の膜厚を薄くすることが考えられるが、熱変換型の感光層の場合、薄くしすぎると支持体等への熱拡散量が増えるため逆に感度が低下する問題があった。

【0010】また、溶解抑止剤を多くし、または強力な溶解抑止剤を用いた場合、感光層全体のアルカリ溶解性が低下するため、レーザー光照射エネルギーを高くする必要が生じ、露光時間が長くなる等の不利を生ずる他、内部の層では、光は、減衰するため反応が極端に悪くなり、その結果、溶解スピードが膜の下層部に向かって減衰してしまい照射部全体の溶解時間は促進されず感度を上げることに對し限界が生じる。溶解抑止剤を少なくし、または弱い溶解抑止剤を用いた場合、感光層が全体的に強度的に弱くなり、耐刷性、保存性に問題を生じた。更に保存性、耐刷、耐薬品性に対しても経変や保存状態の影響を大きく受けていた。特に耐薬品性や耐刷性を向上させるために感光素材の中のバインダー成分の分子量等を変更するとアルカリ溶解性が悪くなり現像性に難を与えた。このように常に該耐薬品性および保存性ならびに耐刷性は、感度や現像性といった性能に對して相反し、ポジ型感光性平版印刷版として要求される性能としては、満足いくものではなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、レー

ザ光ビームの走査によって露光が可能で、高感度で保存性がよく、また、現像の際、感光層露光部の溶解性が優れ、鮮明な画像を現像し得ると共に耐刷性、耐薬品性の優れたポジ型感光性平版印刷版、その製造方法およびそれを利用したポジ画像形成方法を提供するものである。本発明の他の目的は、小空間で波長600nm~1300nmの範囲の長波長のレーザー光を用いて画像形成可能なポジ型感光性平版印刷版を提供するものである。本発明の他の目的は、レーザー光を用いて画像形成が可能であり、現像性が版全体で均一なポジ型感光性平版印刷版を提供するものである。本発明の他の目的は、処理空間を小さくすることにより設備コストの安い該ポジ型感光性平版印刷版の製造方法を提供するものである。また、本発明の他の目的は、感光層の特性が均一で美しい画像を印刷できるポジ型感光性平版印刷版の製造方法を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる目的を達成するため鋭意検討を行った結果なされたもので、

(1) 波長600nm~1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光層を有し、未露光の状態で該感光層のアルカリ現像液に対する溶解速度が表面部から下層部に向かって大となるように構成されてなることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版、(2) 波長600nm~1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、感光層表面から極性基を有する化合物を拡散させることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法、

【0013】(3) 波長600nm~1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、水分を含有する保護材と重ね合わせて加熱下に保持することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法、(4) 波長600nm~1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、保護材と重ね合わせた所定の大きさの平版印刷版を堆積し、その上下両面のほぼ全面に断熱材を当てた状態で加熱下に保持することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法、

【0014】(5) 波長600nm~1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質と、アルカリ可溶性樹脂とを含有する感光性組成物を基板上に塗布して感光層を形成した後、感光層表面からの拡散を行うに先だって、20℃~100℃の範囲で一定時間乾燥させる乾燥工程を有することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製造方法、(6) 1に記載のポジ型感光性平版印刷版に、波長が600~1300nmの範囲のレーザー光を

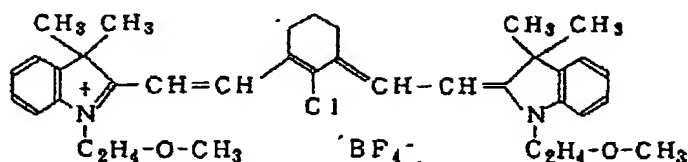
照射して走査することによって画像を映写して露光せしめ、次いでアルカリ現像液で現像を行うポジ画像形成方法、を提供するものである。

【0015】

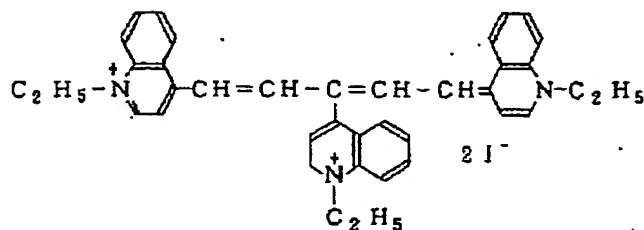
【発明の実施の形態】本発明の目的の1つは、波長600nm～1300nmの範囲の近赤外光を用いて露光可能なポジ型感光性平版印刷版を得るものである。かかるポジ型感光性平版印刷版は基板上に波長600nm～1300nmの範囲内に吸収域を有する光熱変換物質とアルカリ可溶性樹脂を塗布し感光層が形成される。

【0016】感光性組成物を用いた感光層を設ける支持体としては、アルミニウム、亜鉛、銅、銅またはそれらの合金等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキまたは蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルムおよびガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。このうち好ましいのはアルミニウム板である。本発明の感光性平版印刷版の支持体としては、塩酸または硝酸溶液中での電解エッチングまたはブラシ研磨による砂目立て処理、硫酸溶媒中での陽極酸化処理および必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されているアルミニウム板を用いることがより好ましい。

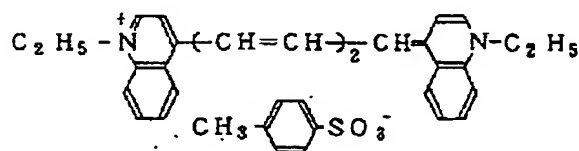
S-1



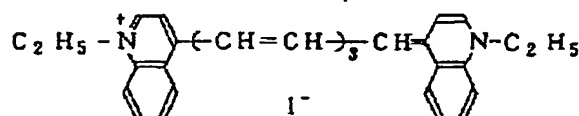
S-2



S-3



S-4



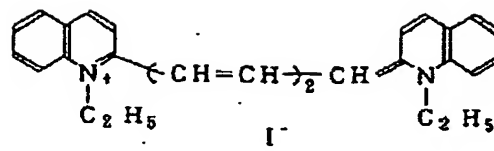
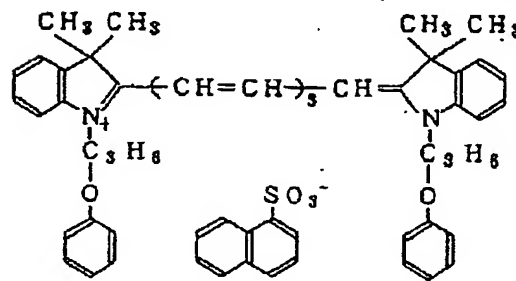
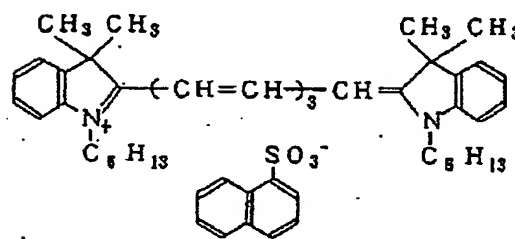
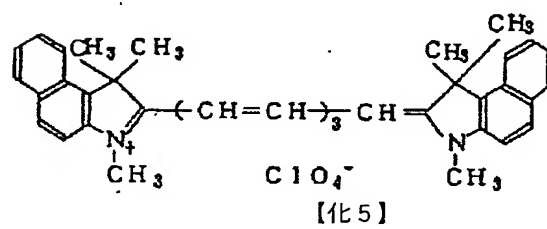
【0017】本発明の感光性組成物に用いられる光熱変換物質は、波長600nm～1300nm、好ましくは650nm～1100nmの範囲に吸収域をもち、波長600nm～1300nmの光を吸収して熱に変換し得る物質が用いられる。光熱変換物質は、600nm～1300nmの波長域の光を効率よく吸収する一方、紫外領域の光は、ほとんど吸収しないか、吸収しても実質的に感応せず、白色灯に含まれるような弱い紫外線によっては、感光性組成物を化学変成させる作用のない化合物が用いられる。光熱変換物質としては、染料、有機顔料、無機顔料いずれであってもよく、具体的には、カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄などの無機顔料、ナフトロシアニン等のフトロシアニン顔料、また、「特殊機能色素」（池森・柱谷編集、1986年、（株）シーエムシー発行）、「機能性色素の化学」（桧垣編集、1981年、（株）シーエムシー発行）、「色素ハンドブック」（大河・平嶋・松岡・北尾編集、講談社発行）等に記載の近赤外領域に吸収を有する色素が挙げられる。光熱変換物質として、近赤外領域に吸収を有する色素及び顔料の具体例を下記に示す。

【0018】

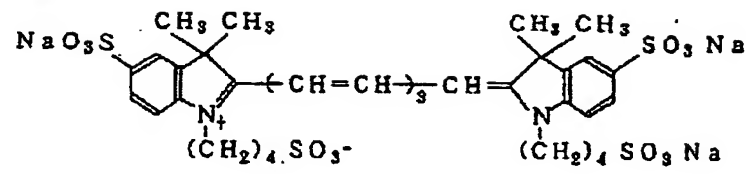
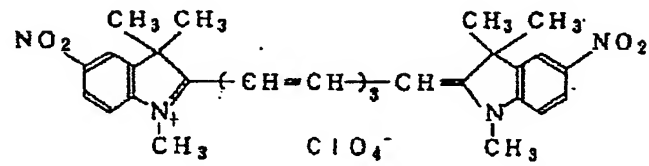
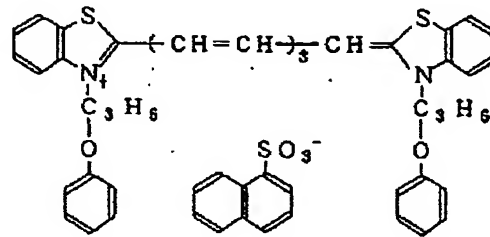
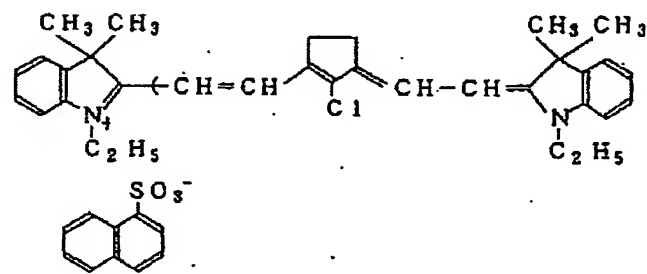
【化3】

[0019]

[化4]

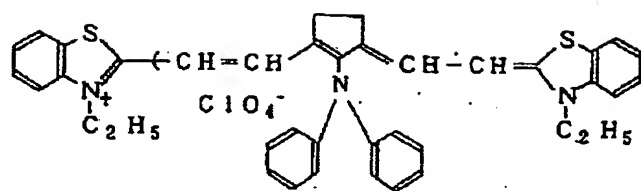
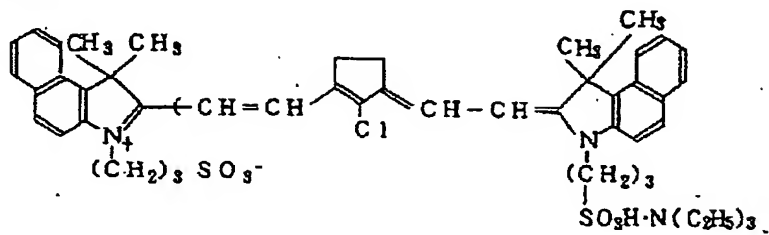
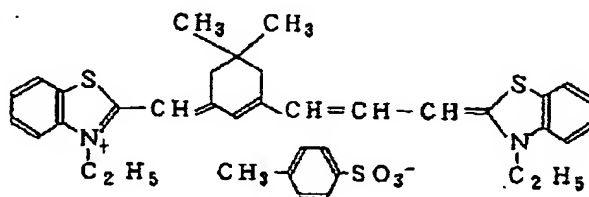
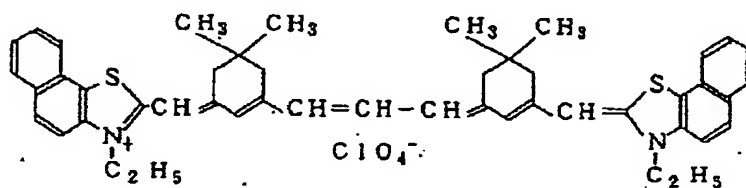
S-5S-6S-7S-8

[0020]

S-9S-10S-11S-12

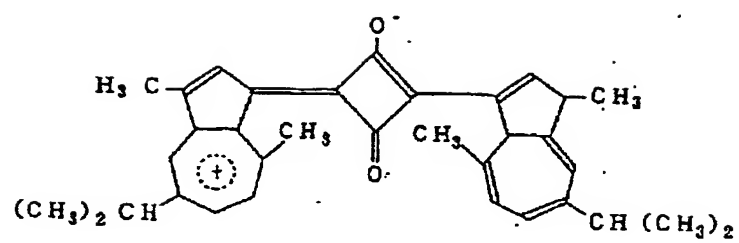
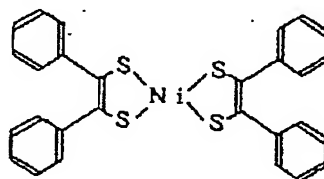
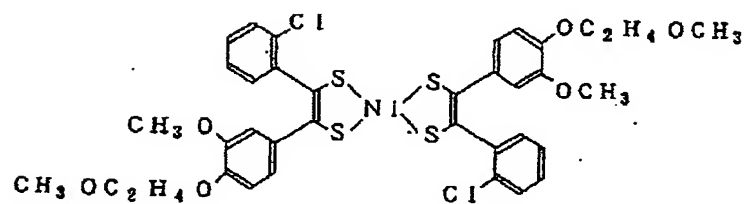
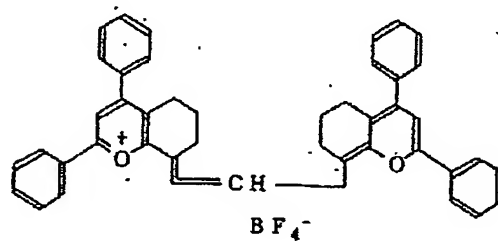
[0021]

[化6]

S-13S-14S-15S-16

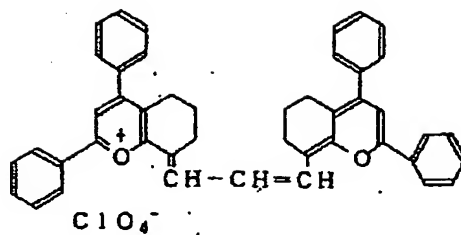
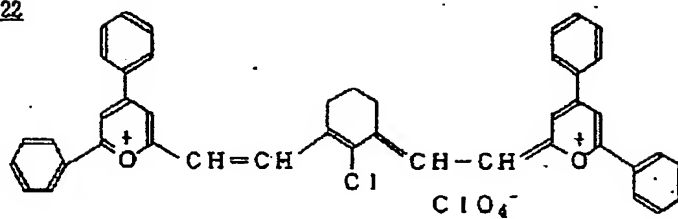
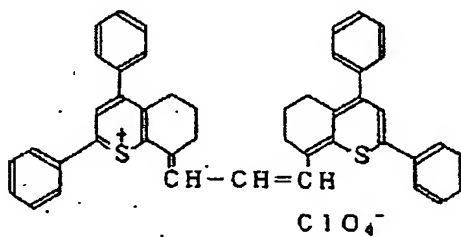
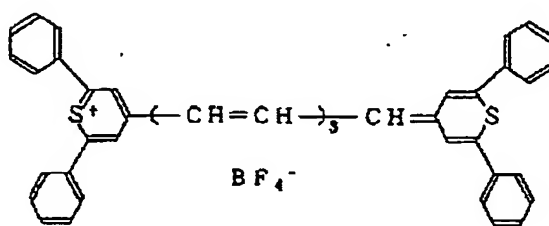
【0022】

【化7】

S-17S-18S-19S-20

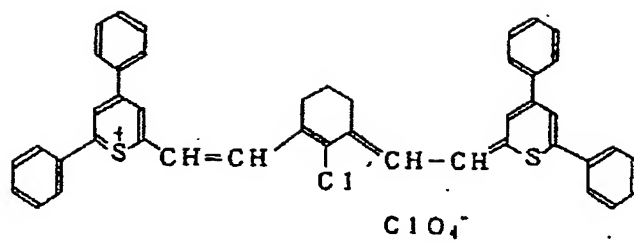
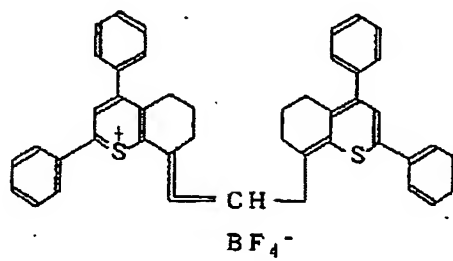
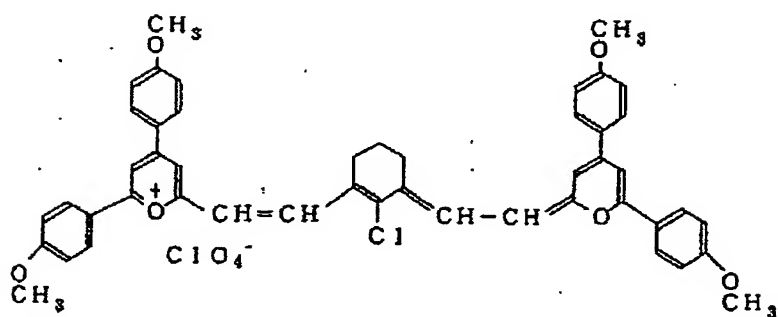
【0023】

【化8】

S-21S-22S-23S-24

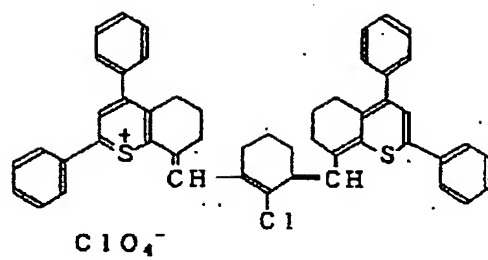
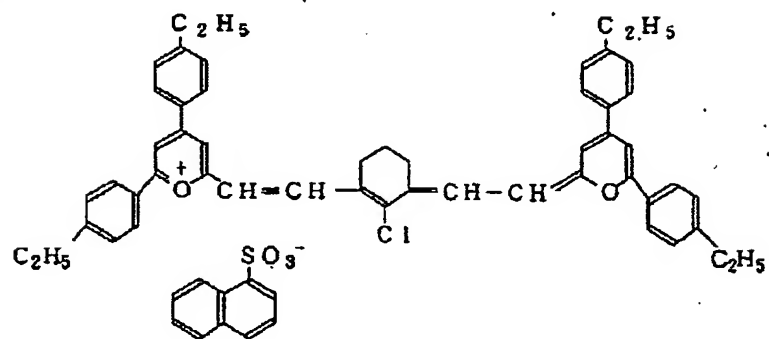
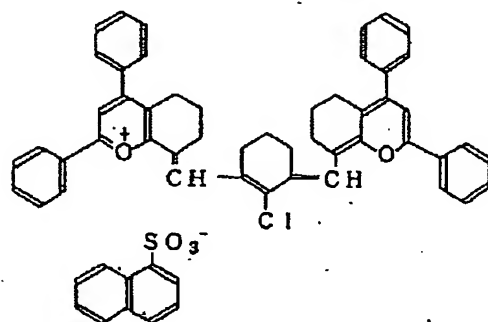
[0024]

[化9]

S-25S-26S-27

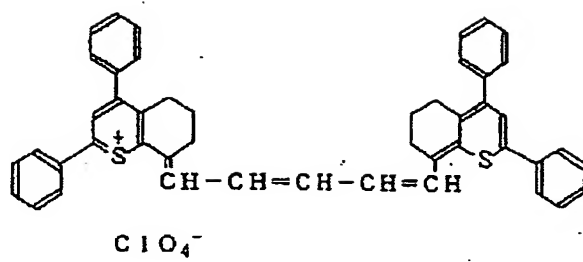
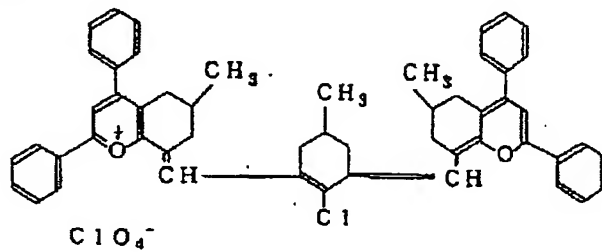
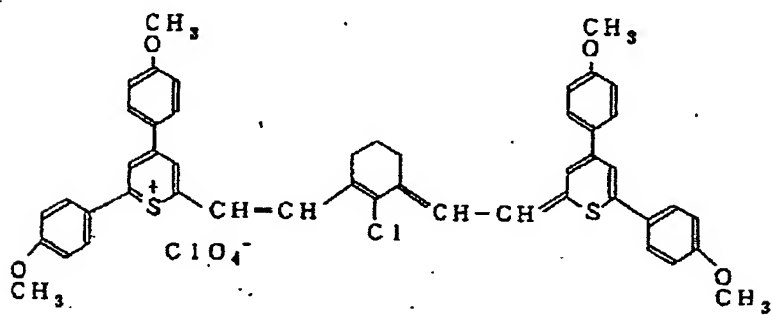
【0025】

【化10】

S-28S-29S-30

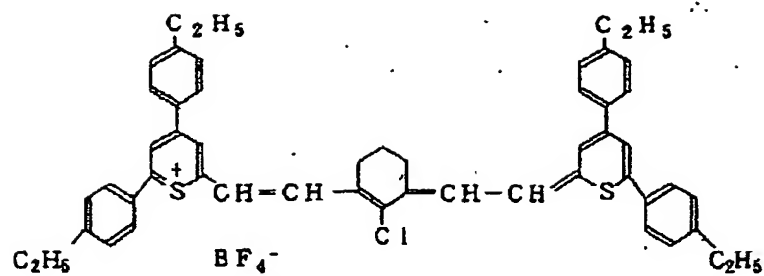
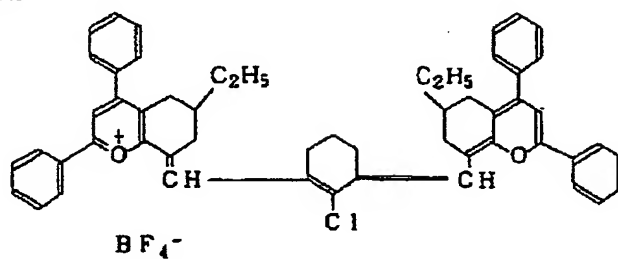
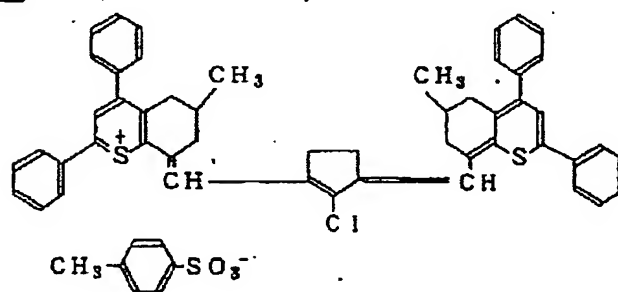
【0026】

【化11】

S-31S-32S-33

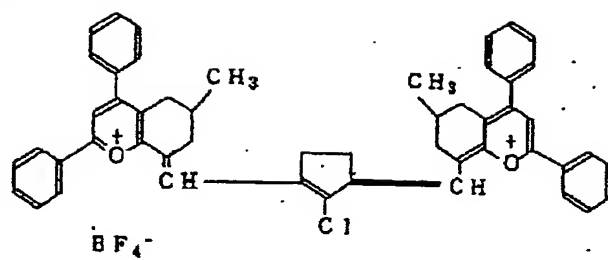
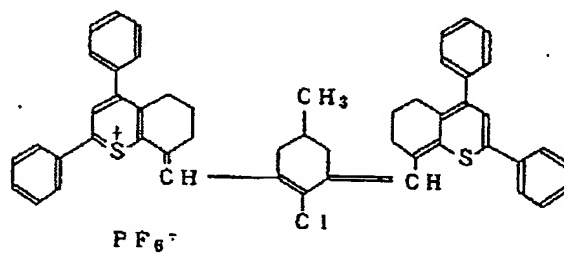
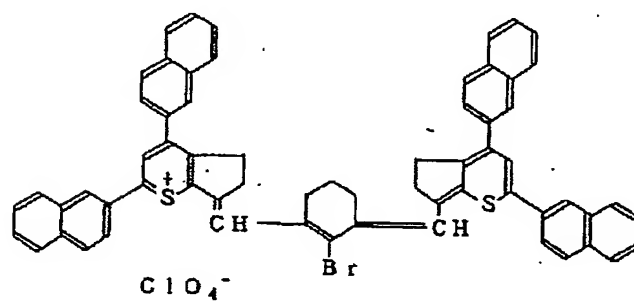
【0027】

【化12】

S-34S-35S-36

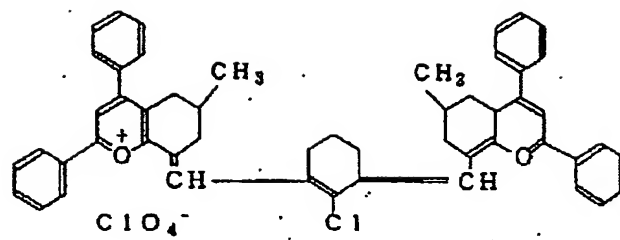
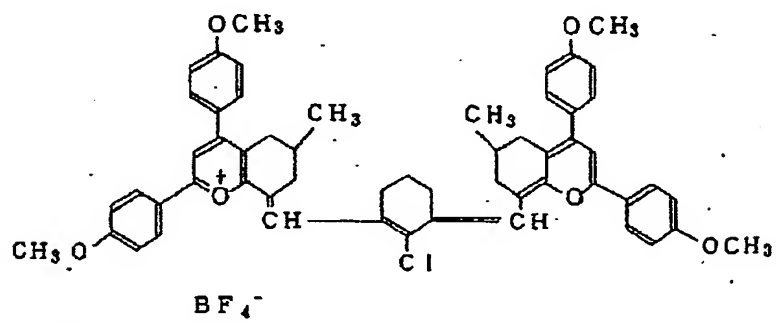
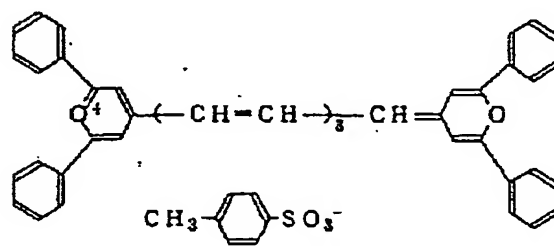
[0028]

[化13]

S-37S-38S-39

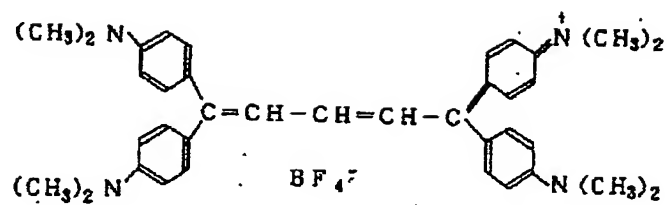
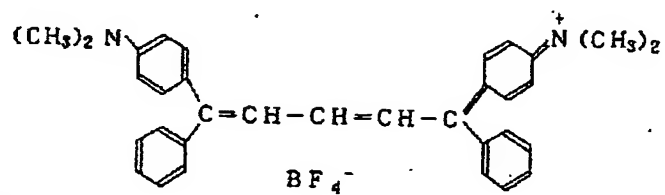
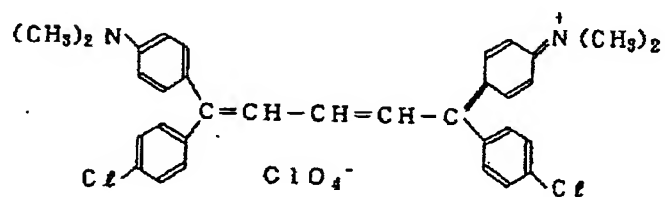
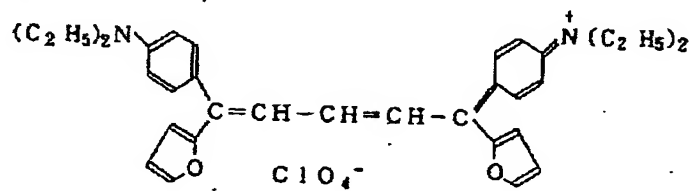
【0029】

【化14】

S-40S-41S-42

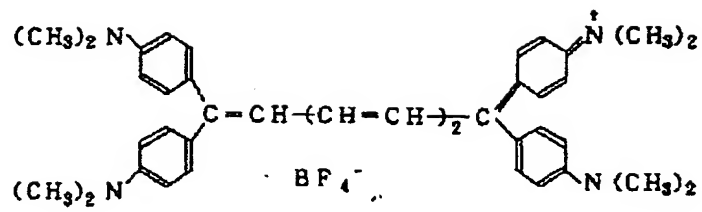
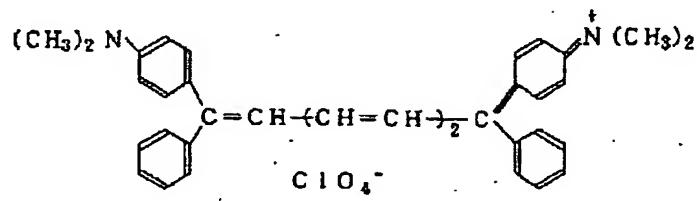
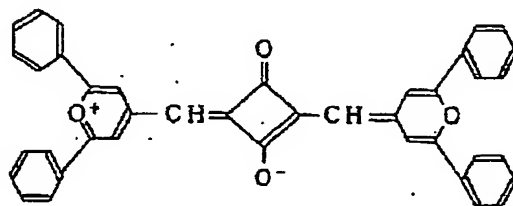
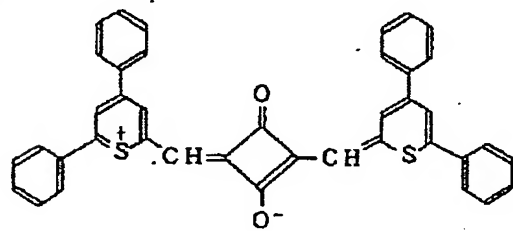
[0030]

[化15]

S-43S-44S-45S-46

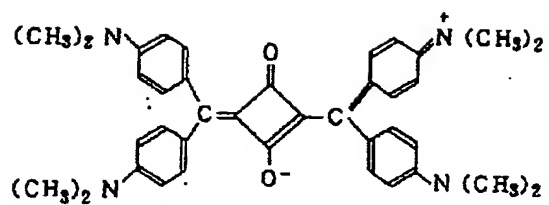
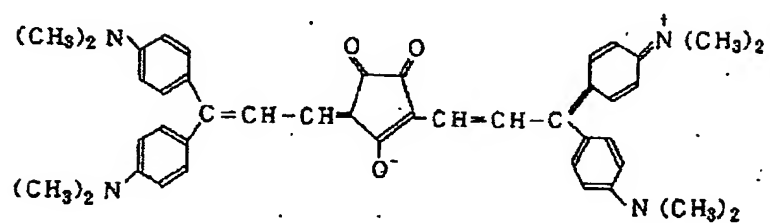
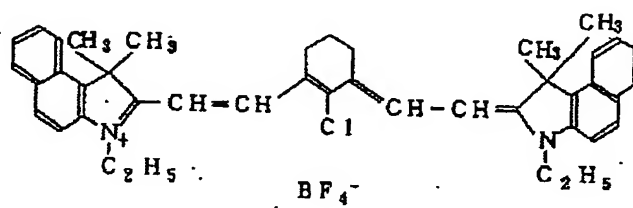
【0031】

【化16】

S-47S-48S-49S-50

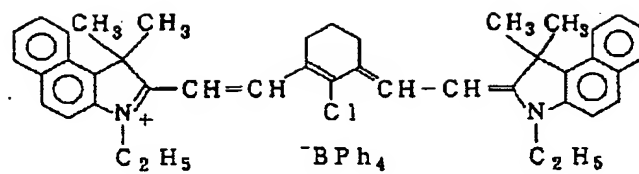
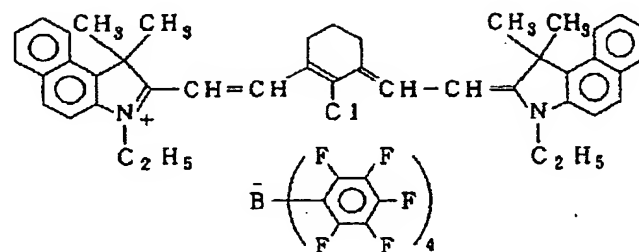
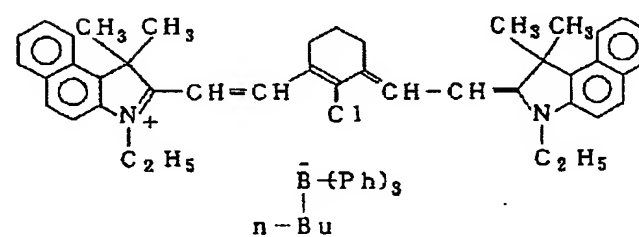
【0032】

【化17】

S-51S-52S-53

[0033]

[化18]

S-54S-55S-56

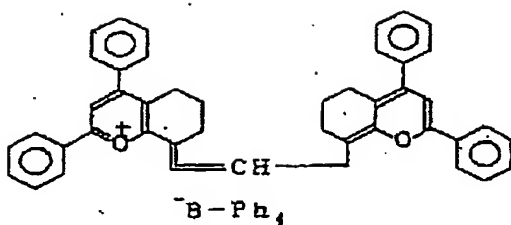
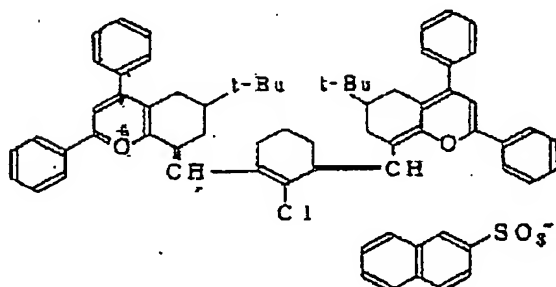
[0034]

[化19]

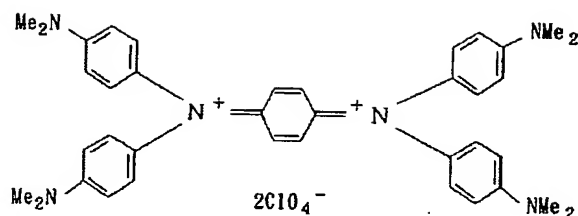
S-57

[0035]

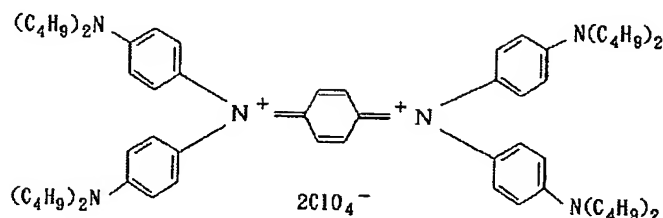
[化20]

S-58

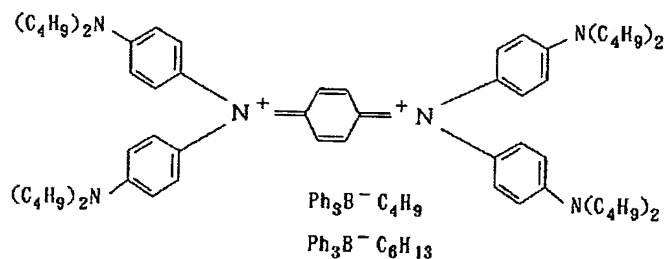
S-59



S-60



S-61



【0036】これらの色素は常法に従って合成し得る。
また下記色素等は市販品として入手し得る。

S-62 ポリメチン色素：IR-820B（日本化薬社製）

S-63 ニグロシン色素：Colour Index Solvent Black 5

S-64 ニグロシン色素：Colour Index Solvent Black 7

S-65 ニグロシン色素：Colour Index Acid Black 2

S-66 カーボンブラック：MA-100（三菱化学社製）

S-67 一酸化チタン：チタンブラック13M（三菱マテリアル社製）

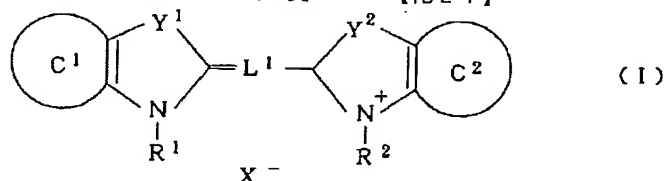
S-68 一酸化チタン：チタンブラック12S（三菱

マテリアル社製）

【0037】本発明に用いられる光熱変換物質の内、好ましいものとしては、シアニン色素、ポリメチン色素、スクアリリウム色素、クロコニウム色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、フタロシアニン系化合物、N、N-ジアリールイミニウム骨格を有する化合物が挙げられる。特にシアニン色素、ポリメチン色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、N、N-ジアリールイミニウム骨格を有する化合物がより好ましい。また、レーザーの波長によっても好ましい光熱変換物質が異なる場合があり、例えば830nm付近の波長のレーザー光を使用する場合には、シアニン色素が特に好ましく、中でも下記一般式（1）で表される化合物が好ましい。

【0038】

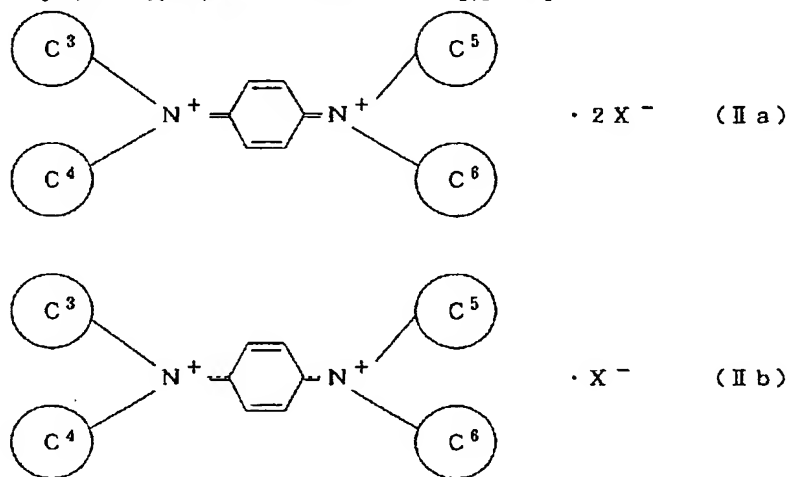
【化21】



【0039】〔式（1）中、環C1及び環C2は各々独立して、置換基を有していても良いベンゼン環またはナフタレン環を表し、Y1及びY2は各々独立して、ジア

ルキルメチレン基又は硫黄原子を表し、R1及びR2は各々独立して、置換基を有していても良い炭化水素基を表し、L1は置換基を有していても良いトリ、ペンタ、

またはヘプタメチン基を表し、該ペンタまたはヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに結合して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していても良く、X⁻は、対アニオンを表す。〕ここで、式(1)中のR¹及びR²における置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、またはフェニル基が好ましく、L¹における置換基としては、アルキル基、アミノ基、またはハロゲン原子が好ましい。環C¹及び環C²における



【0042】〔式(11a)及び(11b)中、C³～C⁵は、各々独立して置換基を有していても良いベンゼン環を表す。X⁻は対アニオンを表す。また、式中、窒素原子に挟まれたシクロヘキサジエン環は、置換基を有していても良い。〕ここで、式(11a)及び式(11b)のC³～C⁶の置換基としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、またはアルキルアリールアミノ基が好ましく、これらの内ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、またはアルキルアリールアミノ基が更に好ましい。置換位置としてはパラ位が好ましい。また、C³～C⁶のうち、少なくとも3つの環に、前述の置換基を有していることが好ましく、C³～C⁶の全てに置換基を有していることが更に好ましい。ヒドロキノン環の置換基としては、アルキル基、またはハロゲン原子が好ましい。

【0043】これらの光熱変換物質の本発明のポジ型感光性組成物中における使用割合は、重量比で好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは1重量%以上、特に好ましくは2重量%以上であり、また、好ましくは50重量%以下、更に好ましくは30重量%以下、特に好ましくは20重量%以下である。本発明感光性組成物の第2成分として用いられるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液に対して溶解性を有すればいずれの樹脂でも可能であるが、少なくともノボラック樹脂またはポリビニルフェノール樹脂を含有するものが好ましい。また、アルカリ可溶性樹脂は、2種以上のものを混合して用いても良く、また、感光層のアルカリ現像液に対する溶解性を消滅させない範囲で、アルカリ可溶性樹脂と、アルカ

置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、またはハロゲン原子が好ましい。

【0040】また、1064nm付近の波長のレーザー光を使用する場合には、N、N-ジアリールイミニウム骨格を有する化合物が特に好ましく、中でも下記一般式(11)で表される化合物が好ましい。

【0041】

【化22】

リ非溶性樹脂とを混合して用いても良い。

【0044】ノボラック樹脂としては、フェノール、m-クレゾール、o-クレゾール、p-クレゾール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノール、ビスフェノールA、トリスフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール等の芳香族炭化水素類の少なくとも1種を酸性触媒下、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類および、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類から選ばれた少なくとも1種のアルデヒド類またはケトン類と重縮合させたものが挙げられる。

【0045】ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの代わりに、それぞれパラホルムアルデヒドおよびパラアルデヒドを使用してもよい。ノボラック樹脂のゲルパーミューエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略す)測定によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、GPC測定による重量平均分子量をM_wと略す)が好ましくは1,000～15,000、特に好ましくは1,500～10,000のものが用いられる。

【0046】ノボラック樹脂の芳香族炭化水素類としては、より好ましくは、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-キシレノールおよび3,5-キシレノール、レゾルシンから選ばれる少なくとも1種のフェノール類をホルムアルデヒド、ア

セトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類の中から選ばれる少なくとも1種と重縮合したノボラック樹脂が挙げられる。

【0047】中でも、*m*-クレゾール：*p*-クレゾール：2，5-キシレノール：3，5-キシレノール：レゾルシンの混合割合がモル比で70～100：0～30：0～20：0～20：0～20のフェノール類または、フェノール：*m*-クレゾール：*p*-クレゾールの混合割合がモル比で10～100：0～60：0～40のフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂が好ましい。アルデヒド類の中でも、特にホルムアルデヒドが好ましい。

【0048】ポリビニルフェノール樹脂としては、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-（*o*-ヒドロキシフェニル）プロピレン、2-（*m*-ヒドロキシフェニル）プロピレン、2-（*p*-ヒドロキシフェニル）プロピレンなどのヒドロキシスチレン類の単独または2種以上の重合体が挙げられる。ヒドロキシスチレン類は芳香環に塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲンあるいは炭素数1～4のアルキル置換基等の置換基を有していてもよく、従ってポリビニルフェノール類としては、芳香環にハロゲンまたは炭素数1～4のアルキル置換基を有していてもよいポリビニルフェノールが挙げられる。

【0049】ポリビニルフェノール樹脂は、通常、置換基を有していてもよいヒドロキシスチレン類を単独または2種以上をラジカル重合開始剤またはカチオン重合開始剤の存在下で重合することにより得られる。かかるポリビニルフェノール樹脂は、一部水素添加を行ったものでもよい。また、*t*-ブトキシカルボニル基、ピラニル基、フラニル基などでポリビニルフェノール類の一部のOH基を保護した樹脂でもよい。ポリビニルフェノール樹脂のM_wは、好ましくは1，000～100，000、特に好ましくは1，500～50，000のものが用いられる。

【0050】ポリビニルフェノール樹脂としては、より好ましくは、芳香環に炭素数1～4のアルキル置換基を有していてもよいポリビニルフェノールが挙げられ、未置換のポリビニルフェノールが特に好ましい。以上のノボラック樹脂またはポリビニルフェノール樹脂のM_wが、上記範囲よりも小さいと十分な塗膜が得られず、この範囲よりも大きいと露光部分のアルカリ現像液に対する溶解性が小さくなり、パターンが得られない傾向にある。

【0051】上述の樹脂のうち、特に、ノボラック樹脂が好ましい。本発明で用いられるポジ型感光性組成物におけるこれら樹脂の使用割合は重量比で好ましくは40%以上、更に好ましくは60%以上であり、また、好ましくは95%以下、更に好ましくは90%以下である。本発明に用いられる感光層中には第3の成分であ

る、前記光熱変換物質と、前記アルカリ可溶性樹脂から成る配合物のアルカリ性現像液に対する溶解速度を低減し得る溶解抑止剤（以下、単に溶解抑止剤と称す）を添加することができる。

【0052】本発明に用いられる溶解抑止剤としては、スルホン酸エステル、リン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、芳香族ジスルホン、カルボン酸無水物、芳香族ケトン、芳香族アルデヒド、芳香族アミンおよび芳香族エーテル化合物、トリアリールメタン骨格を有する化合物を挙げることができる。また、ラクトン骨格、N，N-ジアリールアミド骨格、ジアリールメチルイミノ骨格を有する酸発色性色素、ラクトン骨格、チオラクトン骨格、スルホラクトン骨格を有する塩基発色色素も挙げることができる。

【0053】更に、溶解抑止剤として、界面活性剤が挙げられ、中でも例えば、ポリエチレングリコール類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコールアルキルアミン類、ポリエチレングリコールアルキルアミノエーテル類、グリセリン脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ソルビタン脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ソルビット脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ペンタエリスリット脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類等の非イオン性界面活性剤が好ましい。非イオン界面活性剤はHLB8以上が好ましく、特にHLB10以上が好ましい。

【0054】以上の中で、本発明における溶解抑止剤としては、スルホン酸エステル類、及び、HLB10以上であって、ポリエチレングリコール類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、グリセリン脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ソルビタン脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ソルビット脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ペンタエリスリット脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類等の非イオン性界面活性剤が特に好ましく、更に、露光可視画面剤として用いることができるラクトン骨格を有する酸発色性色素も、有効な溶解抑止効果を示す。

【0055】これら溶解抑止剤の内、スルホン酸エステル化合物及び、トリアリールメタン骨格を有する化合物が好ましく、ナフタレン骨格を有するスルホン酸エステ

ルが更に好ましい。また、アルカリ可溶性樹脂に含まれる水酸基またはカルボキシル基の一部が、上記の溶解抑止効果を有する化合物とエステル結合した化合物も好ましく使用できるが、この場合は、一分子中に、樹脂部位と溶解抑止剤部位が共存しているものとも考えられる。このような、アルカリ可溶性樹脂分子内に溶解抑止剤部位を含有する化合物の内では、アルカリ可溶性樹脂がフェノール性水酸基を有し、該フェノール性水酸基の少なくとも一部がスルホン酸化合物によってエステル化されているものが更に好ましい。

【0056】溶解抑止剤の作用は必ずしも明らかではないが、以下のように考えている。本発明のポジ型感光性平版印刷版の感光層はアルカリ現像液により溶解する性質を有するが、その溶解度は、レーザー光を照射する前は低く、照射した後は高くなっている。本発明に用いられる感光層はノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂のようなアルカリ可溶性樹脂を含有しており、アルカリ可溶性樹脂は、フェノール性水酸基等の極性基を有している。アルカリ可溶性樹脂はその配座（コンフォメーション）によっては、これらの極性基が相互作用できる空間配座となり樹脂分子同士の分子間力が大きくなったり、あるいは、特定の空間配座によっては、カルボキシル基やフェノール性水酸基等のアルカリと中和反応を起こす置換基が樹脂分子の他の部位に保護されたりして、結果としてアルカリ現像液に対する反応速度が低くなるものと考えられる。

【0057】このようなアルカリ可溶性樹脂に、溶解抑止剤を加えた場合、溶解抑止剤分子の極性基によって樹脂分子同士の分子間力が増大されたり、溶解抑止剤分子中の極性基とアルカリ可溶性樹脂中の極性基が水素結合等の相互作用をすることによって結合力が強くなったり、溶解抑止剤分子の特有な構造によって樹脂分子同士の分子間力が増大するような空間配座を取りやすくなったり、あるいは溶解抑止剤自体がアルカリ現像液に対して溶解性が低いことなどにより、溶解抑止剤を加え得ない場合よりも感光層のアルカリ現像液に対する溶解性は低くなるものと考えられる。

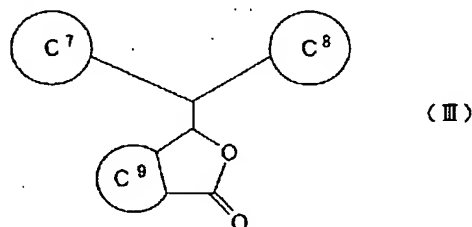
【0058】上記した、光熱変換物質、アルカリ可溶性樹脂、及び溶解抑止剤が、本発明に用いられる感光層の基本要素であるが、本発明の感光性平版印刷版は、その性能を損なわない範囲で感光層中に種々の添加剤を含有することも可能である。これら添加剤の内、露光可視画性を向上させるために、酸発色性色素を用いることができ、特に、アルカリ可溶性樹脂のフェノール性水酸基とプロトン移動錯体を形成しうる化合物を用いることが好ましい。かかるプロトン移動錯体は、通常単にフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂と酸発色性色素を混合することでは形成されずらく、通常熱処理を行うことにより形成が促進される。この原理により、レーザー光で露光した部分が発色し、露光可視画性に優れるも

のと考えられる。

【0059】本発明において酸発色性色素とは、それ自体可視光の吸収が無いまたは低く、フェノール性ノボラック樹脂100重量部と、酸発色性色素10重量部をメチルセロソルブ1000重量部に溶解し、支持体上に塗布、80℃にて2分間乾燥し、2.5μmの塗布膜とした場合に、可視光領域に、酸発色性色素自体の吸収の10倍以上の吸収が認められた場合に、これに該当する。このような酸発色性色素の内、分子内にラクトン骨格を有している化合物が好ましく、下記の分子内に下記式(111)の骨格を有する化合物が更に好ましい。

【0060】

【化23】



【0061】〔式(111)中、C7～C9は、置換基を有していても良いベンゼン環またはナフタレン環を表す。また、C7及びC8上の置換基が互いに結合し、環状構造を取っていても良い。〕

式(111)中、C7～C9における置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、置換基を有していても良いアルコキシ基、置換基を有していても良いアリールオキシ基、置換基を有していても良いアミノ基、置換基を有していても良いアルキルチオ基、置換基を有していても良いアリールチオ基が好ましく、C7またはC8の少なくとも一方に、置換基を有していても良いアルコキシ基、置換基を有していても良いアリールオキシ基、置換基を有していても良いアミノ基、置換基を有していても良いアルキルチオ基、置換基を有していても良いアリールチオ基のいずれかを有することが更に好ましい。

【0062】また、本発明に用いられる感光層中には、必要に応じて、例えば、ビクトリアピュアブルー(42595)、オーラミンO(41000)、カチロンブリリアントフラビン(ベシック13)、ローダミン6GCP(45160)、ローダミンB(45170)、サフラニンOK70:100(50240)、エリオグラウシンX(42080)、ファーストブラックHB(26150)、No.120/リオノールイエロー(21090)、リオノールイエローGRO(21090)、シムラーファーストイエロー8GF(21105)、ベンジジンイエロー4T-564D(21095)、シムラーファーストレッド4015(12355)、リオノールレッドB4401(15850)、ファーストゲンブルーTGR-L(74160)、リオノールブルーSM(26150)等の顔料又は染料等の着色剤が含有さ

れていてもよい。尚、ここで、前記の括弧内の数字はカラーインデックス (C. I.) を意味する。さらに、本発明に用いられる感光層中には、必要に応じてアンダー現像性の付与等、現像性の改良を目的として、好ましくは pK_a が 2 以上の有機酸及びその有機酸の無水物が含有されていてもよい。

【0063】その有機酸及びその無水物としては、例えば、特開昭 60-88942 号、特開昭 63-276048 号、特開平 2-96754 号各公報等に記載されたものが用いられ、具体的には、グリセリン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、プロピルマロン酸、コハク酸、リンゴ酸、メソ酒石酸、グルタル酸、 β -メチルグルタル酸、 β 、 β -ジメチルグルタル酸、 β -エチルグルタル酸、 β 、 β -ジエチルグルタル酸、 β -プロピルグルタル酸、 β 、 β -メチルプロピルグルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸等の脂肪族飽和カルボン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸、1、1-シクロブタンジカルボン酸、1、3-シクロブタンジカルボン酸、1、1-シクロペンタンジカルボン酸、1、2-シクロペンタンジカルボン酸、1、1-シクロヘキサンジカルボン酸、1、2-シクロヘキサンジカルボン酸、1、3-シクロヘキサンジカルボン酸、1、4-シクロヘキサンジカルボン酸等の炭素環式飽和カルボン酸、1、2-シクロヘキセンジカルボン酸、2、3-ジヒドロキシ安息香酸、3、4-ジメチル安息香酸、3、4-ジメトキシ安息香酸、3、5-ジメトキシ安息香酸、 p -トルイル酸、2-ヒドロキシ- p -トルイル酸、2-ヒドロキシ- m -トルイル酸、2-ヒドロキシ- o -トルイル酸、マンデル酸、没食子酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の炭素環式不飽和カルボン酸、及び、メルドラム酸、アスコルビン酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、シクロヘキセンジカルボン酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、無水フタル酸等の無水物を挙げることができる。これらの内、脂肪族ジカルボン酸が好ましく、脂環式ジカルボン酸が更に好ましい。

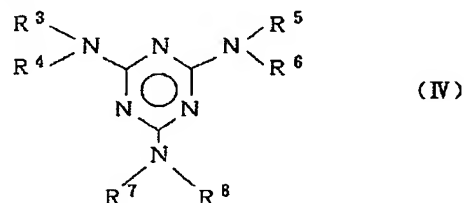
【0064】次に本発明に用いられる感光層中には、熱の作用によりのアルカリ可溶性樹脂を架橋し得る作用を有する化合物（以下、熱架橋性化合物と略すことがある）を含有していても良い。熱架橋化合物を感光層中に含有させた場合には、露光後に後加熱処理を行うことによって、アルカリ可溶性樹脂を架橋することができ、その結果、耐薬品性、耐刷性を向上させることができる。

【0065】本発明に用いられる熱架橋性化合物としては、通常 150℃～300℃に加熱することによりアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物が挙げられる。熱架橋性化合物としては、熱架橋性を有する含窒素化合物が挙げられ、好ましくは、アミノ基を含有する化合物であり、より具体的には例えば、官能基としてメチロール基、そのアルコール縮合変性したアルコキシメチル

基、その他、アセトキシメチル基等を少なくとも二個有するアミノ化合物が挙げられる。アミノ基を有する化合物の中でも、構造中に複素環構造、特に含窒素複素環構造を有するのが好ましく、より好ましくは下記式 (IV) で示されるメラミン骨格を有する化合物が好ましい。

【0066】

【化 24】



〔式 (IV) 中、 $R^3 \sim R^8$ は、各々独立して基-CH₂OUを表し、Uは水素原子、アルキル基、アルケニル基、またはアシル基を表す。〕

【0067】又、式 (IV) の化合物の中でも、Uが水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基であるのが好ましく、更にアルコキシ化率 ($R^3 \sim R^8$ で示される-CH₂OUの合計に対する-CH₂OUのUが炭素数 1～4 のアルキル基である割合 (モル比)) が 70%以上、好ましくは 80%～100%であるのが有利である。また、更にUが水素原子又はメチル基であり、メトキシ化率 (-CH₂OUの合計に対する-CH₂OUのUがメチル基である割合 (モル比)) が 80%～100%であるのが特に有利である。

【0068】該アミノ化合物としては、具体的には、メラミン誘導体、例えばメトキシメチル化メラミン、〔三井サイテック (株) (元、三井サイアナミッド (株)) 製サイメル 300 シリーズ (1) 等〕ベンゾグアナミン誘導体〔メチル/エチル混合アルコキシ化ベンゾグアナミン樹脂 (三井サイテック (株) 製サイメル 1100 シリーズ (2) 等)〕、グリコールウリル誘導体〔テトラメチロールグリコールウリル樹脂、(三井サイテック (株) 製サイメル 1100 シリーズ (3) 等)〕その他尿素樹脂誘導体が挙げられる。これらの内、メラミン誘導体が特に好ましい。本発明に用いられる感光層中には、前記成分以外に、例えば染料、顔料、塗布性改良剤、現像改良剤、密着性改良剤、感度改良剤、感脂化剤等を含有することも可能である。

【0069】なお、本発明に用いられる感光層は、波長 600nm～1300nm の近赤外光を照射することにより、露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度が高くなるものである。この特徴を生かすために、感光層中に含有させる物質としては以下の点を考慮して用いることが好ましい。

(1) 感光層が、紫外・可視光 (250nm～600nm) あるいは近赤外光 (600nm～1300nm) の照射によって、実質的に化学変化を伴わないものが好ま

しい。光照射によって化学変化を伴う化合物としては、光酸発生剤や、 α -キノンジアジド化合物等が挙げられるが、このような化合物を含まないことによって、本発明の、アルカリ現像液に対する溶解速度が表面部から下層部に向かって大となるように構成されてなる感光層

(以下、傾斜型感光層と称することがある)の本来の性能を妨げることがなくなる。

(2) 感光層が紫外光の照射によっては、アルカリ現像液に対する溶解度が実質的に変化しないものであることが好ましい。このようにすることによって、感光性平版印刷版を白色灯下で取り扱うことができる利点を有する。

【0070】本発明に使用する感光性組成物は、通常、上記各成分を適当な溶媒に溶解して用いられる。溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与える溶媒であれば特に制限はないが、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチルー2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコールなどのアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトンなどのケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの高極性溶媒、あるいはこれらの混合溶媒、さらにはこれらに芳香族炭化水素を添加したものなどが挙げられる。溶媒の使用割合は、感光性組成物の総量に対して通常重量比として1~20倍程度の範囲である。

【0071】これらの溶媒の内、セロソルブ系溶媒が好ましい。本発明に使用する感光性組成物を支持体表面に設ける際に用いる塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等を用いることが可能である。該感光層の厚さは1~3 μm 、重量膜厚で13mg/dm²~30mg/dm²が好ましく、さらに好ましくは、1~2 μm 、16~28mg/dm²が好ましい。

【0072】しかして、ポジ型感光性平版印刷版は、非露光部は高い耐アルカリ性を保持し、露光部は全層に亘ってアルカリ液に速やかに溶解する状態に変換可能にす

る必要がある。本発明は、その手段として傾斜型感光層を用いている。

【0073】溶解速度を傾斜させるときは次のような効果を享受することができる。すなわち、レーザ光で露光した場合、光増感色素の吸収によって表面部から下層部に向かって光が減衰する。この場合、レーザ光によって感光層がアルカリ可溶化する度合いは、レーザ光の吸収エネルギー量に比例し、元の感光層の耐アルカリ性の大きさに反比例するため、露光前に感光層の耐アルカリ性が厚さ方向に均一なものは、露光後には下層部に向かって溶解速度が減速する。

【0074】しかし、溶解速度を傾斜させたときは、レーザ光の熱変換の多い表層部は耐アルカリ性化が高く、レーザ光が減衰する下層部は元来溶解性が高いためレーザの照射部は全層が易溶解性となる。このような、傾斜型の感光層を形成する一つの手段としては、アルカリ現像液に対する溶解性を少しずつ異ならせた複数層の感光層を多重に塗布することである。例えば、アルカリ現像液に対する溶解度が異なる5層(これをA、B、C、D、Eとする)の感光性組成物を用意し、A、B、C、D、及びE層のアルカリ現像液に対する溶解度をそれぞれa、b、c、d、及びeとしたときに、 $a < b < c < d < e$ であれば、感光層の最下層をEとし、続いてD、C、Bそして、最上層にAを塗設すれば、所望の傾斜型の感光層を得ることができる。もちろん、このような多重塗布に用いる感光層は複数層であればよいが、前記した効果を発揮するためには、4層以上が好ましく、5層以上が更に好ましい。

【0075】アルカリ現像液に対する溶解度の異なるそれぞれの感光層は、同時に塗布してもよいし、逐次に塗布しても良い。それぞれの感光層のアルカリ現像液に対する溶解度を異ならせる方法としては、例えば、溶解抑制剤の含有率を変化させたり、溶解抑制剤の種類を変えたり、光熱変換物質の含有率を変えたり、光熱変換物質の種類を変えたりすることで達成できる。また、複数層の感光層により傾斜型の感光層を作製しようとする場合、光熱変換物質を最下層以外の層に含有することが好ましく、全ての層に含有することが更に好ましい。また、溶解抑制剤は最上層のみ含有していてもよいが、最下層以外の層に含有することが好ましく、全ての層に含有することが更に好ましい。

【0076】多重塗布に傾斜型の印刷版を製造しようとする場合は、それぞれの界面の制御が難点であることから、好ましくは傾斜型の感光層は単層である。単層の傾斜型感光層を形成する一つの手段としては、感光層中の溶解抑制剤の濃度を感光層表面が大きく、感光層の深部に行くに従って小さくすることである。しかしながら、溶解抑制剤は通常他の感光性組成物成分と共に溶媒中に混合され塗布されるので、溶解抑制剤の濃度は感光層の何れの場所でもほぼ一定となってしまう、傾斜型の感光

層の作製は不可である。従って、溶解抑制剤を濃度を変えて配合する場合には、塗布直前に塗布機の中で配合するなど特殊な操作が必要となる。

【0077】また、アルカリ現像液に対する溶解度が異なる複数の感光層を多重に塗布した後、塗布後の処理により層間の境界面を実質的に無くして、形式的に単層を得ることも可能である。しかしながら、この方法でも、それぞれの感光層間の相溶性を適切に保つなど特殊な操作が必要となる。そこで、以下、単層の傾斜型の感光層を有するポジ型感光性平版印刷版の製造工程の好ましい実施態様を例にとり、乾燥工程以降の工程を詳細に説明する。

【0078】感光液を塗布した平版印刷版は、通常まず乾燥工程に移される。この乾燥工程と次に説明する加熱下に保持する工程（以下、エージング工程と称することがある）は、連続して行っても良いし、分けて行っても良い。従って、連続して行う場合、乾燥工程とエージング工程の区切りが曖昧になる場合があるので、これらを連続して行う場合には、感光層表面から極性基を有する化合物を拡散させる工程をエージング工程とし、拡散を行う前までを乾燥工程として区別する。乾燥工程における温度は、感光層の出来上がりのガラス転移温度（ T_g ）に影響してくる。本発明の傾斜型感光層を作製するには、乾燥後の T_g は 50°C 以上が好ましく 70°C 以上が更に好ましく、 80°C 以上が特に好ましい。また、 120°C 以下が好ましく 110°C 以下が更に好ましく、 100°C 以下が特に好ましい。また、このような T_g の感光層を得るには、乾燥温度は好ましくは 20°C 以上、更に好ましくは 25°C 以上であり、また、通常 100°C 以下、好ましくは 80°C 以下、更に好ましくは 60°C 以下である。

【0079】さらに好ましい方法として、乾燥工程の温度を2段階に調節する方法が挙げられる。図4は、本発明に用いられる乾燥工程の一実施態様である。図4の11の部分（第1の乾燥工程）においては、塗布後、乾燥温度を感光層の恒率乾燥終了点を25秒以上になるように温度範囲及び乾燥時間を設定し、乾燥させる。ここで、恒率乾燥終了点とは、乾燥を開始してから蒸発工程の塗膜の内部拡散律速になるまでの時間を言う。実際的には、図5のように乾燥時の膜厚を示すグラフを描き、変曲点に到達するまでの時間が恒率乾燥終了点として求められる。第1の乾燥工程が終了した時点での残留溶媒は、感光層の10重量%以内になっていることが好ましく、さらに好ましくは、8重量%以内である。また、第1の乾燥工程での乾燥温度は、感光層の膜厚が $15\text{ mg/dm}^2 \sim 30\text{ mg/dm}^2$ 程度の場合には、好ましくは 25°C 以上、また、好ましくは 60°C 以下であり、更に好ましくは 45°C 以下である。また、第1の乾燥工程は、用いるアルカリ可溶性樹脂のガラス転移温度より 20°C 高い温度以下でおこなうのが好ましく、 10°C 高

い温度以下で行うのが更に好ましい。

【0080】続いて図4の12の部分（第2の乾燥工程）に示す乾燥工程において、残留溶媒を好ましくは8重量%以下、更に好ましくは6重量%以下にし、感光層の耐性を得る。第2の乾燥工程における乾燥温度は、好ましくは 40°C 以上、更に好ましくは 45°C 以上であり、また、好ましくは 80°C 以下、更に好ましくは 75°C 以下である。また、第1の乾燥工程と、第2の乾燥工程で乾燥温度を変える場合には、第1の乾燥工程の温度は第2の乾燥工程の温度よりも低いことが好ましい。

【0081】次に、エージング工程について説明する。エージング工程においては、感光性組成物が塗布され乾燥されたポジ型感光性平版印刷版の感光層中に、感光層の表面から極性基を有する化合物を拡散させる方法により、溶解速度が傾斜した単層の感光層を製造することができる。拡散を行うには、エージング温度条件で拡散すべき化合物が一定量以上気化していることが望ましいので、好ましくは沸点が 200°C 以下の化合物であり、更に好ましくは沸点が 150°C 以下の化合物であり、また、好ましくは沸点が 50°C 以上、更に好ましくは沸点が 70°C 以上である。分子量は150以下が好ましく、100以下が更に好ましい。分子内に有する極性基としては、水酸基、カルボキシル基、ケトン基、アルデヒド基、エステル基が好ましく、水酸基が最も好ましい。また、具体的な化合物としては水（ H_2O ）が最も好ましい。

【0082】水の拡散（以下単に水拡散という）を行う方法としては、湿気を含有する雰囲気接触させる方法が好ましく、湿気を含有する雰囲気接触する方法としては、通常絶対湿度 0.007 kg/kg' 以上、好ましくは、 0.018 kg/kg' 以上、また好ましくは 0.5 kg/kg' 以下、更に好ましくは 0.2 kg/kg' 以下の雰囲気中で好ましくは10時間以上、更に好ましくは16～32時間処理される。処理温度は、湿度を精度良く制御することを目的として管理し、好ましくは、 30°C 以上、更に好ましくは 40°C 以上、また、好ましくは 100°C 以下、更に好ましくは 80°C 以下、特に好ましくは 40°C 以下が採用される。

【0083】以下、水拡散によって、溶解速度が傾斜した単層の感光層を効率よく製造するにあたり、好ましい実施態様を具体的に説明する。第1の好ましい実施態様は、支持体上に感光性組成物を塗布した後、エージング工程において、水分含有量が1～7重量%である保護材と重ね合わせた状態で、加熱下に保持するものである。これにより、感光層中に拡散反応する水分を保護材から効率よく供給することができる。

【0084】エージング処理する際の平版印刷版の形状は特に制限はなく、例えば、帯状の平版印刷版をエージング処理装置中に連続的に供給しながらエージング処理を行うこともできる。また、一旦コイル条に巻き取った

り、適当な大きさに裁断して堆積した形でエージング処理を行うこともできる。これらの内、所定の大きさの平版印刷版を堆積した形でエージング処理を行う方が、エージング装置をコンパクトにでき、また平版印刷版の取扱も容易になるので好ましい。ポジ型感光性平版印刷版と保護材の重ね合せは、印刷版の感光層と保護材が接触する状態であれば特に制限されるものではないが、図6に示すように印刷版1と保護材2をパレット3上に積み重ねることによって重ね合わせることができる。

【0085】また、図7に示すように、ポジ型感光性平版印刷版1と保護材2を合せてコイル芯材4にコイル巻きすることによって重ね合わせることができる。エージング処理を、コイル条または堆積した形で行う場合には、内部の印刷版に対しても絶対湿度 0.007 kg/k g' 以上、 0.2 kg/k g' 以下の好ましい絶対湿度条件を達成するために、平版印刷版の間に挟む保護材に適度な水分を含有させることが好ましい。保護材の水分含有量としては、保護材の材質によっても変わりうるが、保護材として紙を用いる場合には1重量%以上が好ましく、3重量%以上が更に好ましい、また10重量%以下が好ましく、7重量%以下が更に好ましく、5重量%以下が特に好ましい。なお、本明細書中で保護材の水分含有量は、保護材を 105°C で2時間乾燥した状態を水分含有率0%として表示する。

【0086】本発明に保護材を用いる場合は、水分を含有できるものであればいずれも利用で可能であるが、通常シート状のものが用いられ、吸湿、脱湿に優れたものが好ましく、パルプ等のセルロース、セルロースアセテート等の半合成繊維、木綿、絹等の天然繊維、ポリエステル、ナイロン、ポリビニルアルコール、塩酸ゴム、ポリイミド、ポリウレタン等の合成のゴム或いは樹脂を用いることができ、これらを繊維状で、或いは連続気泡性発泡体の形状で、和紙、洋紙、合成紙、混抄紙等の紙質として、或いは織布、不織布、発泡シートとして用いることができる。またこれらと他のシート状材料とを積層したものも使用できる。

【0087】積み重ね枚数およびコイル巻き数は、2枚以上で保護材を挟めれば特に限定されるものではなく、製造での条件、生産計画にもとづいて容易に選択できるが、感光性平版印刷版の昇温を考慮すれば、堆積枚数100~2000枚、コイル条で100~2000m巻きの範囲が好ましい。加熱の方法は、ドライヤー等の熱風によるもの、または温度制御された雰囲気での加熱、遠赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置等を用いることができる。

【0088】第2の好ましい実施態様は、支持体上に感光性組成物を塗布した後、エージング工程において、保護材と重ね合わせた所定の大きさの平版印刷版を、堆積またはコイル条に巻き取り、該堆積またはコイル条の平版印刷版の少なくとも側面全体を実質的に湿気を通さな

い材料（以下、非透湿性材料と称す）で覆い、これを加熱下保持するものである。非透湿性材料で覆うことによって、感光層への拡散に必要な水分の蒸散を防ぐことができ、所望の絶対湿度を得やすくすることができる。

【0089】堆積物または、コイルを被う非透湿性材料としては、透湿度が低く密着するものであれば特に限定されるものではないが、取扱の簡便性からシート状の非透湿性材料（以下、防湿シートと称す）が好ましい。また、透湿度は、 $7\text{ g/m}^2/24\text{ hr/mm}$ 25°C 以下がよく、さらに好ましくは、 $2\text{ g/m}^2/24\text{ hr/mm}$ 25°C 以下が好ましい。材質としては、一般的にポリ3フッ化エチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、イオノマー、またアルミ箔、ベツトまたは、紙に蒸着した防湿シート等が上げられる。これらで該感光性平版印刷版を被う場合、なるべく空気が入らないよう密着させて被い、版の昇温が容易に行くようにする。また防湿シートの厚さもあまり厚くならないように防湿シートを選択し、好ましくは、 $10\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 範囲が良く、更に好ましくは、 $20\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 範囲が良い。

【0090】防湿シートは、平版印刷版と共に堆積、あるいはコイル巻きされた保護材の水分を外部に放散目的を有しているが、平版印刷版自体も非透湿性材料の役割をするので、上記の堆積物やコイル巻きの少なくとも側面全体（最外部の平版印刷版によって覆われていない部分）を覆えば十分である。但し、利便性等によっては、堆積物やコイル巻きの全体を覆っても良い。防湿シートの使用例としては、具体的には図5に示すように印刷版1と保護材2をパレット3の上に積み重ねることによって重ね合わせ、ついで堆積後、防湿シート4等によって側面もしくは、全体を被くことができる。また被ったあと防湿シート4は、堆積版を密閉するため、テープ等で止めることが望ましい。また図6に示すようにポジ型感光性印刷版と保護材を合せてコイル芯材にコイル巻きすることによって重ね合わせ、その側面もしくは、全体を防湿シート4等によって被い密閉することができる。

【0091】第3の好ましい実施態様は、支持体上に感光性組成物を塗布した後、エージング工程において、保護材と重ね合わせた所定の大きさの平版印刷版を、堆積または、コイル条に巻き取り、該堆積またはコイル条の平版印刷版の側面を発熱体で被覆して、加熱下に保持するものである。これにより、エージングするための特別な部屋を必要とせず、簡便にエージングを行うことができ、且つ、エージング時間を短縮することができる。

【0092】発熱体としては、何れの形状のもの、あるいは何れの発熱機構のものも使用できるが、発熱機構としては、ヒーター部として、ニクロム線、ニクロム箔を蛇行配線させたもの、金属箔を印刷配線させたもの、編組銅線を織り込んだ綿織物又はガラス繊維の織物に導電

塗料を塗布・含浸させたもの等があり、このようなヒータ部の全面を電気絶縁する為に難燃性、耐熱性を有する合成樹脂製のフィルムシートにて被覆しているものが好ましく使用できる。合成樹脂材料としては塩化ビニール、テフロンが好ましい。また、堆積した感光性平版印刷版に被覆する発熱体自身が発熱機構を有していなくても良く、例えば、被覆材が黒体等の赤外線を吸収する物体であり、被覆材の外から、赤外線を照射することによって、被覆材を発熱させるように構成することもできる。但し、この場合、赤外線によって感光層が感光してはならないので、被覆材は、赤外線を透過しないものを使用しなければならない。また、形状としては、種々の大きさの印刷版に適用することができるという点から、折り曲げ可能な面状発熱体が好ましい。

【0093】発熱体は、感光性平版印刷版の堆積物又は巻き取り物の側面に配されるが、加熱効率の点から、発熱体と感光性平版印刷版の側面とを接触させるのが好ましい。接触させる方法としては、側面に帯状の発熱体を巻き付ける方法、各側面と同等の面積の面状発熱体をそれぞれの側面に張り付ける方法等がある。面状発熱体の使用例として、具体的には図10に示すように印刷版1と保護材2をパレット3の上に積み重ねることによって重ね合わせ、ついで堆積後、面状発熱体によって側面もしくは、全体を被くことができる。発熱体は、その材料を防湿性のものとすることによって、上述した非透湿性材料を兼ねることもできる。発熱体と堆積版側面とを空気層が出来ない様にしっかりと密着させた方法としては、巻き付けまたは張り付けた面状発熱体の外側を、複数の樹脂、ゴム、繊維製又は皮製のベルトで締め付ける、又は熱収縮製の樹脂フィルムを側面に巻き付け、フィルム部分をドライヤー等で加熱し収縮させる等の方法がある。

【0094】任意の温度に加熱された空間で面状発熱体を使用して堆積版を加熱処理する場合、堆積版の温度を測定し、堆積版の温度が目標温度に達してからその温度を維持出来るように発熱体の電圧調整をして温度制御をすることが望ましい。常温の空間で面状発熱体を使用して加熱処理する場合は、堆積版又は、コイル状に巻き取ったものの側面に面状発熱体を装着後、更にその周りを断熱材で取り囲み発熱体から発生した熱を外部に放出しないようにすることが望ましい。この時、堆積版上面、コイル状に巻き取られたものの周囲表面も断熱材で被覆することが望ましい。

【0095】発熱体の出力出来る熱量を増加させる為、発熱シートを複数に重ねて使用することができる。発熱体には、安全装置として、自動温度調整回路、温度ヒューズ溶断回路、感熱線短絡検知回路、感熱線断線検知回路、温度過昇面検知回路等を設置することが望ましい。こうしてポジ型感光性平版印刷版を堆積、または巻き取り後にその側面に面状（シート状）の発熱体を被覆して

加熱することにより、加熱効率を向上させることが出来、加熱処理時間を短縮させることが出来る。

【0096】第4の好ましい実施態様は、支持体上に感光性組成物を塗布した後、エージング工程において、平版印刷版に熱流体を衝突させながらエージング処理を行うものである。エージング工程においては、平版印刷版を加熱下保持するが、平版印刷版の周囲の流体の温度が平版印刷版によって低下することがある。そこで、熱流体を衝突させ、平版印刷版の周囲の流体を常に循環させることによって、版印刷版への熱伝達を促進し、エージング処理を行う目標温度までの到達時間の短縮を図ることができる。熱流体は、通常空気をを用いるが、窒素、アルゴン等の感光層に不活性な気体であれば何れでも用いることができる。熱流体を衝突させる速度としては、 0.2 m/s 以上が好ましく、 0.5 m/s 以上が更に好ましく、 2 m/s 以上が特に好ましい。また、 100 m/s 以下が好ましく、 50 m/s が更に好ましく、 20 m/s が特に好ましい。水分を含有する保護材と重ね合わせて平版印刷版を堆積またはコイル条に巻き取ってエージング処理を行う場合には、エージングの際に必要な水分は保護材から供給できるので、流体には水分を含んでいる必要はない。一方、水分を含有する保護材と重ね合わせることなくエージング処理を行う場合には、流体の絶対湿度を 0.007 kg/kg 以上にすることにより、必要な水分を供給することができる。

【0097】エージング工程において、平版印刷版に熱流体を衝突させる場合の好ましい方法としては、水分を含有する保護材と重ね合わせた所定の大きさの平版印刷版を、堆積し、またはコイル条に巻き取り、該堆積した、またはコイル条の平版印刷版を所定の大きさの室に入れ、室内の空気を循環させながら、加熱下に保持するものである。このうち、所定の大きさの平版印刷版を堆積する場合が好ましい。図11に一実施態様を示すが、パレット4上に、所定の大きさの平版印刷版1を保護材と重ね合わせて堆積し、これを所定の大きさの室7に入れ、空気循環装置8を室内に設けて、これによって室内の空気を循環させる。空気を循環させる方法としては、送風機等を用いることができる。送風機の開口面積は、堆積物側面積と同等若しくはそれ以上であることが望ましく、一定温度の流体が、堆積物に対してほぼ垂直に衝突することが望ましい。送風機は、堆積物の場合、1つの側面、2つの側面、3つの側面、全側面、又、コイル状に巻き取られたものの場合、1つの側面、両側面何れに於いても設置して流体を衝突させることができる。任意の温度に加熱された空間で、送風機を使用して堆積版を加熱処理する場合は送風機吸い込み口に、ダクト等で加熱流体を供給することが望ましく、又堆積版の温度を測定し、堆積版の温度が目標温度に到達してから送風機を停止させる又風量・風速調整を行い、その温度を維持することが望ましい。

【0098】第5の好ましい実施態様は、支持体上に感光性組成物を塗布した後、エー징工程において、保護材と重ね合わせた所定の大きさの平版印刷版を、堆積し、該堆積した平版印刷版の、その上下両面のほぼ全面に断熱材を当てた状態で加熱下保持するものである。断熱材を当てることによって、上下両面からの熱伝達を防ぐことができ、熱伝達は全て側面から行われることになるので、堆積した平版印刷版のうち、上の方にあるものも、中程にあるものも、下の方にあるものも同じ熱伝達条件とすることができ、感光層のムラを防ぐことができる。図12に示すように定尺に裁断した感光性印刷版1と合紙2を交互に積み重ねるときは、その上下両面に断熱材5が当てられ、上下両面のほぼ全面が断熱材5で覆われる。断熱材5としては特に制限はないが発塵性の少ないものが好ましく、合成樹脂発泡体、織布、不織布、チップボード、グラスウール等を用いることができる。断熱材5としては、熱通過率が $2\text{ W/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{K}$ 以下、好ましくは $1\text{ W/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{K}$ 以下のものが好ましい。図12に示すような堆積エー징においては、堆積物を加熱することにより、保護材から水分が放出されるが、放出される程度は、堆積した平版印刷版の温度と保護材の含水率によって変化する。平版印刷版の温度を高く保てば、保護材は、含有する水分を多く放出し、感光層面の水分濃度は高くなり感光層面からの水拡散を早くすることが可能となる。このように平版印刷版の温度によって、塗布面の水分濃度を制御することができるので、断熱材を用いた場合は、堆積した平版印刷版の全体を均一に加熱することができ、感光層のエージグムラを防ぐものができると思われる。

【0099】図13に示すように感光性印刷版1が長尺状の場合は、断熱材からなる芯材4に巻回され、図3に示すようにロール巻きされた感光性印刷版1上に断熱材5を巻回して外周面を被覆する。従って、本発明においては、ロール巻きされたときは外周面を上側、芯材側を下側として扱う。なお、感光性印刷版1は堆積あるいはロール巻きする前に、加熱炉等を通して予じめ予熱しておくことが好ましい。予熱の温度は、熱処理される温度に対して $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内、好ましくは $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内、特に好ましくは $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内とされる。こうして断熱材5によって上下を挟まれた感光性印刷版1は熱処理室に収容されて熱処理が行なわれる。むろん本発明のポジ型感光性平版印刷版の製造条件は、乾燥装置、エー징装置や印刷版の大きさ、感光層中のアルカリ可溶性樹脂の種類、膜厚その他が変動することによって、好ましい条件は変動するものであり、上記に示した好ましい実施態様も変化し得る。エー징処理を施した後の感光層中の残留溶媒としては、8%以下が好ましく、6%以下が更に好ましく、5%以下が特に好ましい。また、0.05%以上が好ましく、0.2%以上が更に好ましい。

【0100】こうして得られたポジ型感光性平版印刷版

は感光層のアルカリ現像液に対する溶解性が図1に示すように、表面部から下層部に向かって連続的に大となる。即ち、図1に示すように、感光層の表面すなわち膜厚100%の位置から膜厚90%の位置まで溶解する平均溶解速度を示す線 V_1 と、膜厚90%位置から完全に溶解するまでの平均溶解速度を示す線 V_2 の傾斜が相異し膜厚90%の位置より下層部の溶解速度が表面部より大きなものを得ることができる。

【0101】その理由は必ずしも明らかではなく、ここに示す解釈によって本発明が限定されるものではないが、本発明感光性組成物は、上述したように、隣接する樹脂分子間あるいは共存する他の化合物を介して隣接する分子間の物理的あるいは物理化学的結合の状態によってアルカリ現像液に対する溶解性が変化するものと推定され、湿分を含有する雰囲気曝されることによって、水の分子が感光層内に拡散して水素結合等が生じたり、分子の配列が変化する結果、アルカリ現像液に対する溶解性が低下するものと考えられる。そして、このように水分子等の拡散により得られた感光層は、表層から内部にかけて連続的に水素結合等の水分子等とアルカリ可溶性樹脂との相互作用の割合が減少する形で分布し、耐アルカリ性が傾斜構造を有する、即ち、該感光層のアルカリ現像液に対する溶解速度が表面部から連続的に下層部に向かって大となるように構成されてなると考えられる。

【0102】従来のキノンジアジド化合物を感光成分として含有するポジ型感光性平版印刷版においては、光照射によりキノンジアジド化合物の化学変化を起こし、即ち、ジアゾケトン部位が光分解してカルボン酸を生成することにより、アルカリ現像液に対する溶解性が向上するという作用を用いて現像するものであり、その場合には元々感光性組成物の現像ラチチュードが大きいと、印刷版の製造工程で、水分との反応を制御する必要性は生じなかった。

【0103】一方、本願発明のような、化学変化以外の変化（コンフォメーションの変化等の物理変化と推定している）によってアルカリ現像液に対する溶解性を変化させようとする場合、レーザー光照射前の感光性組成物のアルカリ現像液に対する溶解性に水分子のような極性基を有する化合物が大きく関与していることが分かった。

【0104】本発明のポジ型感光性平版印刷版は、露光されていない感光層が傾斜構造をとる。感光層のアルカリ現像液に対する溶解性は、膜の表面から $1/4$ 以上、好ましくは $1/2$ 以上が傾斜構造をとる。膜厚の100%の位置から90%の位置までの表面部のアルカリ現像液に対する平均溶解速度 V_1 と膜厚90%から0%までの内部の平均溶解速度 V_2 との比 (V_2/V_1) （これを傾斜度と定義し、以下、傾斜度と称することがある）が2以上が好ましく、5以上が更に好ましく、13以上が

特に好ましい。なお、傾斜度 (V_2/V_1) は、次の様に計算しても同様に求められる。

【0105】

【数1】

$$\text{溶解性の傾斜度} = \frac{(A) \times 9}{(B) - (A)}$$

【0106】但し (A) は、感光層の表面から 10% の厚さが溶解するのに要した時間 (秒) (B) は、感光層が全て (100%) 溶解するのに要した時間 (秒) を表す。

【0107】傾斜型の感光層が感光層の深さが増すに従ってアルカリ可溶性が高くなることは、アルカリ現像液で処理したときの溶解曲線 (図1) を描くことにより一層明らかになる。また、上述の傾斜度は、図1に示すようなグラフから求めることができる。また平版印刷版の構造によっては、感光層を溶解して行くと感光層と支持体の界面で、支持体の表面形状やポアーによって感光層が若干残留することがあり図2のような溶解度曲線を示すが、実技上印刷でのインクの付着等はなく、問題とならない場合がある。このような溶解度曲線を示す場合には、該膜厚の 100% と 90% のまでの位置と 90% ~ 20% までの溶解速度の差で傾斜度を求める (これを傾斜度 S_2 と定義し、以下、傾斜度 S_2 と称すことがある)。これを図2を用いて説明すると、傾斜度 $S_2 = V_3/V_1$ である。この場合であっても、傾斜度 S_2 は 2 以上が好ましく、5 以上が更に好ましく、13 以上が特に好ましい。また、感光層が傾斜型であることは、次の方法によっても説明することができる。

【0108】溶解度曲線において、残膜率 20% までに達する溶解時間を T とし、その半分の時間 ($T/2$) における膜の溶解率が ($R\%$) である場合に、傾斜度 $S_3 = R$ と定義する (但し R は 0 以上 80 以下であるが、感光層が傾斜型でないときには理論上 $R = 40$ となるので、実際的には R が 0 以上 40 未満の範囲をとる。また、このときの残膜率を S とすると、 $R = 100 - S$ である)。この定義によれば、傾斜度 S_3 は 20 以下が好ましく、10 以下が更に好ましく、5 以下が特に好ましい。また、0.01 以上が好ましく、0.1 以上が更に好ましく、1 以上が特に好ましい。傾斜度 S_3 は図3に示すような溶解度曲線から求めることができる。

【0109】感光層のアルカリ現像液に対する溶解速度は次の方法によって測定することができる。すなわち、感光層が吸収する波長の光を当てて反射型分光光度計により、塗布前の基板の反射光の吸光度 (a) を測定した後、感光性組成物を塗布して感光層を形成したポジ型感光性平版印刷版の反射光の吸光度 (b) を測定し、これをアルカリ現像液に静かに揺動させながら所定時間浸漬した後取り出して乾燥した後再度反射光の吸光度 (c) を測定する。得られた吸光度から下式によって残膜量を

算出することができる。

【0110】

【数2】 $c - a$ 残膜率 = $\frac{c - a}{b - a}$

【0111】なお、上述した傾斜度及び残膜率を求めるために使用するアルカリ現像液は、極力、通常そのポジ型感光性平版印刷版に実際に用いるものとする。本発明ポジ型感光性平版印刷版は、上述のように感光層の下層部をアルカリ現像液に対する溶解速度を大としたから、露光後の現像において、露光部は層全体が易溶解性となって鮮明な画像が得られると共に、露光前の表面部は耐アルカリ性が高いから非露光部の残存する膜面は薬品に対する耐性が高く、また耐刷性についても印刷時に使用される湿し水に対して耐性が高く、耐摩耗性の高いポジ型感光性平版印刷版を得ることができる。

【0112】本発明の感光性平版印刷版を画像露光する光源としては 600 ~ 1300 nm 好ましくは 650 ~ 1100 nm の近赤外レーザ等の光線が発生する光源が好ましく、例えばルビーレーザ、YAGレーザ、半導体レーザ、LED等を挙げることが出来、特に小型で長寿命な半導体レーザやYAGレーザが好ましい。これらのレーザ光源により、通常、走査露光後、現像液にて現像し画像を有する平版印刷版を得ることができる。中でも、830 nm 付近の波長光が発生するレーザ、及び 1064 nm 付近の波長光を発するレーザが好ましく用いられる。

【0113】尚、レーザ光源は、通常、レンズにより集光された高強度の光線 (ビーム) として感光層表面を走査するが、それに感応する本発明に用いられる感光層の感光特性 (mJ/cm^2) は、受光するレーザビームの光強度 ($mJ/s \cdot cm^2$) に依存することがある。ここでレーザビームの光強度は、光パワーメーターにより測定したレーザビームの単位時間当たりのエネルギー量 (mJ/s) を感光層におけるレーザビームの照射面積 (cm^2) で除することにより求めることができる。レーザビームの照射面積は、通常、レーザビーム強度の $1/e^2$ 強度を超える部分の面積で定義されるが、簡易的には相反則を示す感光性組成物を感光させて測定することもできる。本発明のポジ画像形成方法においては、光源の光強度としては、 $2.0 \times 10^6 mJ/s \cdot cm^2$ 以上とすることが好ましく、 $1.0 \times 10^7 mJ/s \cdot cm^2$ 以上とすることが更に好ましい。光強度が前記範囲であれば、本発明でのポジ型感光性平版印刷版の感光特性を向上させ、走査露光時間を短くすることができ実用的に大きな利点がある。

【0114】次に、本発明のポジ画像形成方法において、前記ポジ型感光性平版印刷版を画像露光したものを現像する場合に用いる現像液としては、例えば、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナ

トリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第二燐酸ナトリウム、第三燐酸ナトリウム、第二燐酸アンモニウム、第三燐酸アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム等の無機アルカリ塩、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の有機アミン化合物の0.1～5重量%程度の水溶液をアルカリ現像液として用いる。

【0115】中でもアルカリ金属の水酸化物とアルカリ金属の珪酸塩とを含有しているものがアルカリ塩の水に対する溶解度が優れ、現像液の調液が容易な点で好ましい。また、アルカリ金属の珪酸塩が、二酸化珪素としての含有量で0.1～5重量%であり、かつ、アルカリ金属のモル濃度（ $[M]$ ）に対する二酸化珪素のモル濃度（ $[SiO_2]$ ）の比（ $[SiO_2]/[M]$ ）で0.1～1.5であるのが更に好ましく、二酸化珪素としての含有量で0.2～3重量%であり、かつ、アルカリ金属のモル濃度に対する二酸化珪素のモル濃度の比で0.2～1.0であるのが特に好ましい。また、現像液のpHは12以上であるものが好ましく、12.5～14.0であるものが更に好ましい。

【0116】本発明のポジ画像形成方法に用いられる好ましいアルカリ現像液は、両性界面活性剤を含むものである。両性界面活性剤としては、N-ラウリル-N, N-ジメチル-N-アンモニウム、N-ステアリル-N, N-ジメチル-N-カルボキシアンモニウム、N-ラウリル-N, N-ジヒドロキシエチル-N-カルボキシアンモニウム、N-ラウリル-N, N-ジヒドロキシエチル-N-カルボキシメチルアンモニウム、N-ラウリル-N, N-トリス（カルボキシメチル）アンモニウム等のベタイン型化合物類、N-ヤシ油脂脂肪酸シル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルエチレンジアミンナトリウム等のイミダズリン型化合物類等を挙げることができる。

【0117】以上の界面活性剤の中で、特にベタイン型化合物類が好ましい。両性界面活性剤を含有する現像液を用いることによって、塗膜量の残存率が良好となり、しかも耐スクラッチ性が向上する。また、現像液に両性界面活性剤を含有することにより、感度、現像速度の向上、現像液の現像処理能力（感光層の現像処理面積）の向上、現像液の経時劣化の抑制が認められる傾向がある。

【0118】更に、本発明に用いられるアルカリ現像液としては、シリコン類を含有するのが好ましい。シリコン類を含有することにより、未露光部の膜減りを更に抑制することが可能となり、結果として現像条件の幅

を広げることが可能となる。また、シリコン類としては、シロキサン結合を骨格とし、具体的には、例えば、ジメチルポリシロキサン又はそのメチル基の一部が水素又はフェニル基で置換された主鎖を持つシリコン油、シリコン樹脂の中で、溶液型、エマルジョン型、及びコンパウンド型として用いられているシリコン油が好ましく、中で、消泡剤として用いられるものが好ましく、更に、ジメチルポリシロキサンとポリアルキレンオキシドとの共重合体の様な自己乳化型の親水性基を有するものが特に好ましい。

【0119】尚、本発明に用いられる現像液には、必要に応じて、更に、多価アルコール、芳香族アルコール、脂環式アルコール等の水溶性有機溶剤、ポリ燐酸塩、アミノポリカルボン酸塩、有機スルホン酸塩等の硬水軟化剤、フェノール性化合物、アミン化合物、亜硫酸塩、亜燐酸塩、チオ燐酸塩等の還元剤、有機ホスホン酸、ホスホノアルカントリカルボン酸、それらの塩等のキレート剤、アルカリ可溶性メルカプト化合物又はチオエーテル化合物、無機酸、有機酸、それらの塩等のpH調整剤、有機シラン化合物等の消泡剤等の添加剤を含有させることができる。尚、現像は、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等により、通常、好ましくは10～50℃程度、特に好ましくは15～45℃程度の温度でなされる。

【0120】本発明のポジ型感光性平版印刷版は、プレヒーティングを必用とせず、そのため露光後直接アルカリ現像処理に付すことができる。現像後においては残存感光層を強化するためにバーニング処理を行うことが望ましい。

【0121】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例A1～A6、比較例A1～A2

【平版印刷版の作製】

【アルミニウム板の作製】厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理を行った後、0.5モル/リットルの濃度の塩酸水溶液中において、温度25℃、電流密度60A/dm²、処理時間30秒の条件で電解エッチング処理を行った。次いで5重量%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、10秒間のデスマット処理を施した後、20重量%硫酸溶液中で、温度20℃、電流密度3A/dm²、処理時間1分の条件で陽極酸化処理を行った。更に、80℃の熱水で20秒間熱水封孔処理を行い、平版印刷用支持体のアルミニウム板を作製した。

【0122】下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にワイヤーバーで塗布し、85℃にて2分間乾燥させ膜厚24mg/dm²の感光性層

を設け、感光性平版印刷版を得た。

【0123】

〔感光液〕

増感色素；前記のS-53の化合物	0.04 g
アルカリ可溶性樹脂；m-クレゾール／p-クレゾール／フェノール ノボラック樹脂（モル比3：2：5）	1.0 g
溶解抑制剤；クリスタルバイオレットラクトン	0.1 g
添加剤1；サイメル300（三井サイテック（株）製）	0.01 g
添加剤2；シクロヘキサン-1，2-ジカルボン酸	0.05 g
添加剤3；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット	0.04 g
溶媒；メチルセロソルブ	6.6 g
エチルセロソルブ	1.7 g

続いて以下の処理を行った印刷版について評価した。その結果を第2表に示す。

【0124】実施例A1

上記感光性平版印刷版を55℃、絶対湿度0.037 kg/kg'の環境下で10時間処理し感光性平版印刷版を得た。

実施例A2

上記感光性平版印刷版を55℃、絶対湿度0.037 kg/kg'の環境下で24時間処理し感光性平版印刷版を得た。

実施例A3

上記感光性平版印刷版を55℃、絶対湿度0.037 kg/kg'の環境下で32時間処理し感光性平版印刷版を得た。

実施例A4

上記感光性平版印刷版を60℃、絶対湿度0.049 kg/kg'の環境下で12時間処理し感光性平版印刷版を得た。

【0125】実施例A5

〔感光液〕

増感色素；前記のS-53の化合物	0.015 g
アルカリ可溶性樹脂；m-クレゾール／p-クレゾール／フェノール ノボラック樹脂（モル比3：2：5）	0.5 g
溶解抑制剤；トリメチロールエタン	0.1 g
溶媒；メチルセロソルブ	1.0 g
エチルセロソルブ	4.3 g

続いて以下の項目について評価した。

【0127】〔実施例A1～A7、比較例A1～A2の製版工程〕上記感光性平版印刷版を回転ドラム上に取り付け、黄色灯下で半導体レーザープロッター（CREO社製、Trendsetter 830nm）をレーザー光（8W）により走査露光を行った。次いでアルカリ性現像液DP4（富士フィルム社製、ポジ型平版用）を7倍希釈し、28℃で5秒間ごとに120秒までの現像を行

〔感光液〕

増感色素；前記のS-60の化合物	0.04 g
アルカリ可溶性樹脂；m-クレゾール／p-クレゾール／フェノール ノボラック樹脂（モル比3：2：5）	1.0 g

【表1】

上記感光性平版印刷版を40℃、絶対湿度0.043 kg/kg'の環境下で24時間処理し感光性平版印刷版を得た。

実施例A6

上記感光性平版印刷版を40℃、絶対湿度0.001 kg/kg'の環境下で120時間処理し感光性平版印刷版を得た。

実施例A7

上記感光性平版印刷版を55℃、絶対湿度0.007 kg/kg'の環境下で32時間処理し感光性平版印刷版を得た。

比較例A1

上記感光性平版印刷版を処理なしで得たもの。

比較例A2

下記の感光液を実施例と同様に塗布乾燥し処理無しで得たもの。

【0126】

【表2】

以下記方法で各性能評価を行った。

【0128】実施例A8

下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にワイヤーバーで塗布し、85℃にて2分間乾燥させ膜厚24 mg/dm²の感光性層を設け、感光性平版印刷版を得た。

【0129】

【表3】

溶解抑制剤；クリスタルバイオレットラクトン	0.1 g
添加剤1；サイメル300（三井サイテック（株）製）	0.01 g
添加剤2；シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸	0.04 g
添加剤3；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット	0.03 g
溶媒；メチルセルソルブ	8.5 g
エチルセルソルブ	2.1 g

【0130】上記感光性平板印刷版を55℃ 絶対湿度0.04 kg/kg' の環境下で24 hr 処理し感光性平板印刷版を得た。

〔実施例A8の製版工程〕上記感光性平板印刷版を回転ドラム上に取り付け、黄色灯下で半導体レーザープロッター（Geber社製、CRESCENT 3030T 1064 nm）をレーザー光により走査露光を行った。次いでアルカリ性現像液DP4（富士フィルム社製、ポジ型平板用）を7倍希釈し、28℃で5秒間ごと120秒までの現像を行い前述の方法で各性能評価を行った。

【0131】（感光層の厚さ方向に対する溶解性の傾斜度の測定）上記感光性平板印刷版をアルカリ性現像液DP4の7倍希釈の液に浸漬し、感光性層の10%が溶解するまでの時間（秒）と100%溶解する時間（秒）を計測し、感光層の厚さ方向の溶解性の傾斜度の値を下記式により求めた。

【0132】

【数3】

$$(A) \times 9$$

$$\text{溶解性の傾斜度} = \frac{(B) - (A)}{(A) \times 9}$$

$$(B) - (A)$$

【0133】但し（A）は、感光層の表面から10%の厚さが溶解するのに要した時間（秒）（B）は、感光層が全て（100%）溶解するのに要した時間（秒）を表す。

【0134】溶解性の傾斜度が高いほど、表面の溶解抑制効果は内部層に対して高いことを示す。

（現像適正時間の幅の測定）DP4の7倍希釈における現像処理で上記露光機において200 mJ/cm²のレーザーエネルギーで照射した照射部が全て溶解する時間からレーザーの未照射部（ベタ部）が10%溶解する時間ま

でを測定し、その差をとった。

【0135】（感度）上記露光条件で得られた感光性平板印刷版を現像液DP4の7倍希釈で28℃40秒間浸漬し適正画像が得られるレーザーエネルギー量

感度＝上記現像液で40秒浸漬で画像形成に必要な照射レーザーのエネルギー量（mJ/cm²）

【0136】（耐刷性）上記露光機で140 mJ/cm² 8Wの露光量で印刷用パターンを焼き付け、DP4の7倍希釈で自動現像機 液温32℃で各板を処理し印刷版を作成した。これを用いて10万枚の印刷を行い、小点3%のやられ具合を25倍ルーペにて目視評価した。印刷条件は、東洋インキハイエコー紅 3%出力、湿し水：アストロNo1、マーク2 1%、pH=5.0、40%出力、印刷紙：OKアート、印刷速度：6000枚/hr、印圧：0.13で行った。

【0137】（耐薬品性）ガム耐薬性：各サンプルをDP4の7倍希釈液（液温28℃）で現像後、ガム液富士フィルム社製GU7に2時間浸漬し未露光部（ベタ部）の残膜率を反射濃度計にて測定し評価した。評価基準は、上記残膜率測定値で、○：100～90%、△：90～80%、×：80%以下とした。

【0138】（保存性）大きさ1030×800 mm 30枚を防湿紙で包装し25℃、湿度56%の環境下にて3ヶ月間保存し、性能変動を上記露光方法でDP4の7倍希釈にて現像し評価した。評価基準は、上記感度評価で実施し、○：変動値±10%以内、△：±20%以内、×：±20%以上とした。以上の評価結果を第2表に示す。

【0139】

【表4】

第2表-1

	感度 (mJ/cm ²)	膜溶解性 の 傾斜度	現像時間 適正幅 (秒)	耐刷性	耐薬品性	保存性
実施例A1	100	12	10~48	4万	△	△
実施例A2	100	17	25~72	10万	○	○
実施例A3	140	21	30~95	10万	○	○
実施例A4	100	16	20~67	10万	○	○
実施例A5	140	21	30~98	10万	○	○
実施例A6	100	16	20~60	10万	○	○
実施例A7	100	9	20	2万	×	×
比較例A1	画像形成 不可	1.3				
比較例A2	画像形成 不可	1.5				
実施例A8	200	19	60~100	10万	○	○

【0140】

【表5】

第2表-2

	傾斜度 S ₂	傾斜度 S ₃	ガラス 転移温度
実施例A1	10	6	83
実施例A2	14	3	92
実施例A3	18	2	95
実施例A4	13	4	90
実施例A5	18	1	94
実施例A6	13	5	90
実施例A7	8	8	80
実施例A8	17	1	96

【0141】実施例B1~B6、比較例B1~B2

〔平版印刷版の作製〕

〔アルミニウム板の作製〕厚さ0.24mm幅1200

〔感光液〕

光熱変換物質；前記のS-53の化合物	0.04g
アルカリ可溶性樹脂；m-クレゾール/p-クレゾール/フェノール ノボラック樹脂（モル比3：2：5）	1.0g
溶解抑制剤；クリスタルバイオレットラクトン	0.1g
添加剤1；サイメル300（三井サイテック（株）製）	0.01g
添加剤2；シクロヘキサノール、2-ジカルボン酸	0.05g
添加剤3；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット	0.04g
溶媒；メチルセロソルブ	6.6g
エチルセロソルブ	1.7g

【0144】実施例B1

上記感光性平版印刷版の感光層面に、水分含有量1.5

mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）

を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理を行なった後、0.5モル/リットルの濃度の硝酸水溶液中において、温度25℃、電流密度60A/dm²、処理時間30秒の条件で電解エッチング処理を行なった。次いで5重量%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、10秒間のデスマット処理を施した後、20重量%硫酸溶液中で、温度20℃、電流密度3A/dm²、処理時間1分の条件で陽極酸化処理を行なった。更に、80℃の熱水で20秒間熱水封孔処理を行ない、平版印刷版用支持体のアルミニウム板を作製した。

【0142】下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にワイヤーバーで塗布し、85℃にて2分間乾燥させ膜厚24mg/dm²の感光性層を設け、感光性平版印刷版を得た。

【0143】

【表6】

%、材質天然パルプ紙、厚さ100μm、重さ25g/dm²の保護材を供給し断裁装置にて長さ1000mm

にカットし、木製パーティクルボードを乗せた樹脂性パレットの上に300枚堆積した。その後雰囲気60℃の部屋に入れ24時間処理を行い感光性平版印刷版を得た。

【0145】実施例B2

上記感光性平版印刷版の感光層面に、水分含有量4%、材質天然パルプ紙、厚さ100 μ m、重さ25g/dm²の保護材を平滑に供給し断裁装置にて長さ1000mmにカットし、木製パーティクルボードを乗せた樹脂性パレットの上に300枚堆積した。その後雰囲気60℃の部屋に入れ24時間処理を行い感光性平版印刷版を得た。

【0146】実施例B3

上記感光性平版印刷版の感光層面に、水分含有量4%、材質天然パルプ70%、ポリエチレン30%の混抄紙、厚さ100 μ m、重さ25g/dm²の保護材を平滑に供給し断裁装置にて長さ1000mmにカットし、木製パーティクルボードを乗せた樹脂性パレットの上に300枚堆積した。その後雰囲気60℃の部屋に入れ24時間処理を行い感光性平版印刷版を得た。

【0147】実施例B4

上記感光性平版印刷版の感光層面に、水分含有量5%、材質天然パルプ紙、厚さ100 μ m、重さ25/dm²の保護材を供給し断裁装置にて長さ1000mmにカットし、20枚堆積し、堆積した該感光性平版印刷版に厚さ1mmの保護ボール紙で上下をはさみ4辺を幅50mm幅のガムテープで止め、その後雰囲気55℃の部屋に入れ24時間処理を行い感光性平版印刷版を得た。

【0148】実施例B5

上記感光性平版印刷版の感光層面に、水分含有量5%、材質天然パルプ紙、厚さ100 μ m、重さ25g/dm²の保護材を供給し続いてコイル条に1000m巻き取りその後雰囲気60℃の部屋に入れ24時間処理を行い感光性平版印刷版を得た。

【0149】実施例B6

上記感光性平版印刷版の感光層面に、水分含有量4%、

材質天然パルプ紙、厚さ100 μ m、重さ35/dm²の表面にポリエチレンを8 μ mの厚さにラミネートした保護材を供給し断裁装置にて長さ1000mmにカットし、木製パーティクルボードを乗せた樹脂性パレットの上に300枚堆積した。その後雰囲気60℃の部屋に入れ24時間処理を行い感光性平版印刷版を得た。

【0150】比較例B1

上記感光性平版印刷版の感光層面に保護材を供給せず、断裁装置にて長さ1000mmにカットし、木製パーティクルボードを乗せた樹脂性パレットの上に300枚堆積した。その後雰囲気60℃の部屋に入れ24時間処理を行い感光性平版印刷版を得た。

【0151】比較例B2

上記感光性平版印刷版の感光層面に、水分含有量0.8%以下、材質PETフィルム、厚さ100 μ mの保護材を供給し断裁装置にて長さ1000mmにカットし、木製パーティクルボードを乗せた樹脂性パレットの上に300枚堆積した。その後雰囲気60℃の部屋に入れ24時間処理を行い感光性平版印刷版を得た。

【0152】〔製版工程〕上記感光性平版印刷版を回転ドラム上に取り付け、黄色灯下で半導体レーザープロッター（CREO社製、Trendsetter 830nm）をレーザー光（8W）により走査露光を行った。次いでアルカリ性現像液DP4（富士フィルム社製、ボジ型平版用）を7倍希釈し、28℃で5秒間ごと120秒までの現像を行い、現像適正時間の幅、感度、耐刷性、耐薬品性、保存性の各項目について、実施例A1と同様の方法で各性能評価を行った。また、保護材の水分の測定は、処理前の概堆積され感光性平版印刷版の上から10枚目の保護材を素早くサンプリングしJIS P 8127-1979の測定方法に従い測定を行った。実施例B1～B6、比較例B1～B2の評価結果を第3表に示す。

【0153】

【表7】

第3表

	感 度 (mJ/cm ²)	現像時間適正幅 (秒)	耐刷性	耐薬品性	保存性
実施例B1	100	20~30	4万	△	△
実施例B2	100	30~95	10万	○	○
実施例B3	140	30~70	10万	○	○
実施例B4	100	30~60	10万	○	○
実施例B5	140	30~98	10万	○	○
実施例B6	100	30~98	10万	○	○
比較例B1	*画像 形成不可				
比較例B2	*画像 形成不可				

*耐アルカリ性が小さく現像液に感光層が全て溶解してしまった。

【0154】実施例C1~C4

〔平版印刷版の作製〕

〔アルミニウム板の作製〕厚さ0.24mm幅1200mm、アルミニウム板（材質1050、調質H16）を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理を行なった後、0.5モル/リットルの濃度の硝酸水溶液中において、温度25℃、電流密度60A/dm²、処理時間30秒の条件で電解エッチング処理を行なった。次いで5重量%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、10秒間のデスマット処理を施した後、20重量%硫酸溶液中で、温度20℃、電流密度3A/dm²、処理時間1分の条件で陽極酸化処理を行なった。

〔感光液〕

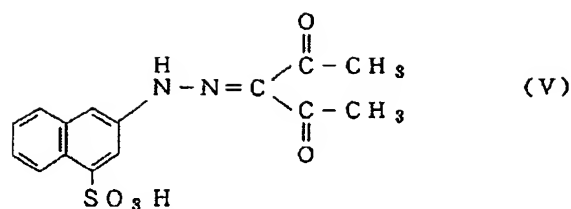
増感色素；前記のS-53の化合物	0.04g
アルカリ可溶性樹脂；m-クレゾール/p-クレゾール/フェノール ノボラック樹脂（モル比3：2：5）	1.0g
溶解抑制剤1；クリスタルバイオレットラクトン	0.1g
溶解抑制剤2；ノボラック樹脂と下記化合物（V）が エステル結合したもの	0.1g
添加剤1；サイメル300（三井サイテック（株）製）	0.01g
添加剤2；シクロヘキサン-1，2-ジカルボン酸	0.05g
添加剤3；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット	0.04g
溶媒；メチルセロソルブ	7.2g
エチルセロソルブ	1.8g

更に、80℃の熱水で20秒間熱水封孔処理を行ない、平版印刷版用支持体のアルミニウム板を作製した。

【0155】下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にロールコーターで塗布し、第一乾燥炉45℃にて30秒間乾燥させ、次いで第2乾燥炉で80℃30秒乾燥させ膜厚24mg/dm²の感光性層を設け、保護材 材質天然パルプ 水分含水率4%をはさみ1000×1000mmに断裁した後堆積し感光性平版印刷版を得た。

【0156】

【表8】



【0158】実施例C1

上記感光性平板印刷版を1000枚を木製パーティクルボードに乗せた樹脂性パレットの上に堆積した。次いで調湿された相対湿度30%絶対湿度0.039kg/kg' 温度60℃の熱処理室に入れ32時間処理を行い感光性平板印刷版を得た。

実施例C2

上記感光性平板印刷版を1000枚を木製パーティクルボードに乗せた樹脂性パレットの上に堆積した。次いで調湿された相対湿度20%絶対湿度0.025kg/kg' 温度60℃の熱処理室に入れ32時間処理を行い感光性平板印刷版を得た。

【0159】実施例C3

上記感光性平板印刷版を1000枚を木製パーティクルボードに乗せた樹脂性パレットの上に堆積した。次いで調湿されていない相対湿度7% 絶対湿度0.0087kg/kg' 温度60℃熱処理室に入れ32時間処理を行い感光性平板印刷版を得た。

実施例C4

上記感光性平板印刷版を1000枚を木製パーティクルボードに乗せた樹脂性パレットの上に堆積した。次いで調湿されていない相対湿度12%絶対湿度0.015kg/kg' 60℃熱処理室に入れ32時間処理を行い感光性平板印刷版を得た。

【0160】上記感光性平板印刷版を回転ドラム上に取り付け、黄色灯下で半導体レーザープロッター(CREO社製、Trendsetter 830nm)をレーザー光(8W)により走査露光を行った。次いでアルカリ性現像液MT-4(三菱化学製 ポジ型平版用)を2.3倍希釈し、31℃、自現機G&J社製MT-85

0Xにて現像を行い下記方法で各性能評価を行った。

【0161】(保護材の水分の測定方法) 処理前の概堆積され感光性平版印刷版の上から10枚目の保護材を素早くサンプリングしJISP8127-1979の測定方法に従い測定を行った。

現像性判定

【0162】(現像適正時間の幅の測定) 得られた感光性平板印刷版1000×1000mmの中央部600×600mmに切断しMT4の2.3倍希釈における上記現像処理条件で上記露光機において160mJ/cm²のレーザーエネルギーで照射し、完全クリアー部、網点50%、未照射部(ベタ部)の画像を形成させる。ついで現像時間を変化させ照射部が全て溶解する時間からレーザー50%網点部の網点面積が均一に50%を維持しかつ未照射部(ベタ部)が90%残存する限界時間までを測定し、その差をとった。なお該現像適正時間の幅は、大きいほどよく、該処理が効果的に進んでいることを示す。

【0163】(感度)

上記露光条件及び現像条件で適正画像が得られるレーザーエネルギー量の最小値mJ/cm²

(感光層の版全面の現像均一性) MT4の2.3倍希釈における上記現像処理条件で露光していない版を上記自現機の搬送速度を60cm/minに設定し、処理を行い残膜率が90%以下である部分の面積を測定した。

【0164】(残膜率の測定) 実施例A1と同様の方法により測定した。

【0165】[耐刷性] 実施例A1と同様の方法により測定した。

【0166】[耐薬品性] 実施例A1と同様の方法により測定した。

【0167】[保存性] 実施例A1と同様の方法により測定した。実施例C1～C4の評価結果を第4表に示す。

【0168】

【表9】

第4表

	感 度 (mJ/cm ²)	現像時間 適正幅 (秒)	版の不均 一部の面 積率(%)	現像性 判定	耐刷 性 (枚)	耐薬 品性	保存 性
実施例C 1	1 4 0	27~60	0	◎	10万	○	○
実施例C 2	1 4 0	27~55	0. 8	◎	10万	○	○
実施例C 3	1 4 0	27~55	1 9	×	10万	○	○
実施例C 4	1 4 0	27~55	1 5	×	10万	○	○

【0169】実施例D1~D6

〔平版印刷版の作製〕

〔アルミニウム板の作製〕厚さ0. 24mm幅1200mm、アルミニウム板（材質1050、調質H16）を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理を行なった後、0. 5モル/リットルの濃度の硝酸水溶液中において、温度25℃、電流密度60A/dm²、処理時間30秒の条件で電解エッチング処理を行なった。次いで5重量%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、10秒間のデスマット処理を施した後、20重量%硫酸溶液中で、温度20℃、電流密度3A/dm²、処理時間1分の条件で陽極酸化処理を行なった。

〔感光液〕

増感色素；前記のS-53の化合物	0. 04g
アルカリ可溶性樹脂；m-クレゾール/p-クレゾール/フェノール ノボラック樹脂（モル比3：2：5）	1. 0g
溶解抑止剤1；クリスタルバイオレットラクトン	0. 1g
溶解抑止剤2；ノボラック樹脂と上記化合物（V）が エステル結合したもの	0. 1g
添加剤1；サイメル300（三井サイテック（株）製）	0. 01g
添加剤2；シクロヘキサナー1、2-ジカルボン酸	0. 05g
添加剤3；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット	0. 04g
溶媒；メチルセロソルブ	7. 2g
エチルセロソルブ	1. 8g

【0172】実施例D1

上記感光性平版印刷版を400枚を木製パーティクルボードに乗せた樹脂性パレットの上に堆積した。次いで厚さ130μm紙、PE、を貼り合わせPE面にアルミ蒸着した防湿シートを図3のごとく側面を被い空気が入らないように密着し、次いで端をテープで止め密閉した。このパレットを室温60℃の熱処理室に入れ32時間処理を行い感光性平版印刷版を得た。

【0173】実施例D2

上記感光性平版印刷版を1000枚を木製パーティクルボードに乗せた樹脂性パレットの上に堆積した。次いで昭和パックス（株）製LDPE厚さ75μm透湿度2g

更に、80℃の熱水で20秒間熱水封孔処理を行ない、平版印刷版用支持体のアルミニウム板を作製した。

【0170】下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にロールコーターで塗布し、第一乾燥炉45℃にて30秒間乾燥させ、次いで第2乾燥炉で80℃30秒乾燥させ膜厚24mg/dm²の感光性層を設け、保護材 材質天然パルプ 水分含水率4%をはさみ1000×1000mmに断裁した後堆積し感光性平版印刷版を得た。

【0171】

【表10】

／m²・24hrを同様に空気が入らないように密着して巻き、次いで端をテープで止め密閉した。このパレットを室温60℃の熱処理室に入れ32時間処理を行い感光性平版印刷版を得た。

【0174】実施例D3

上記感光性平版印刷版を1000枚を木製パーティクルボードに乗せた樹脂性パレットの上に堆積した。次いでクワイオウアック製：シュリンクフィルムD-955（ポリエチレン3層）厚さ25μm紙、PE、を貼り合わせPE面にアルミ蒸着した防湿シートを図3のごとく側面を1巻きで被い空気が入らないように密着し、次いで端をテープで止め密閉した。次いでドライヤーにてファイ

ルムを収縮させ板側面にさらに密着させた。このパレットを室温 60℃の熱処理室に入れ 32 時間処理を行い感光性平板印刷版を得た。

【0175】実施例 D 4

上記感光性平板印刷版を 1000 枚を木製パーティクルボードに乗せた樹脂性パレットの上に堆積した。次いでクライオウアック製：シュリンクフィルム D-955（ポリエチレン 3 層）厚さ 25 μm 紙、PE、を貼り合わせ PE 面にアルミ蒸着した防湿シートを図 3 のごとく側面 2 巻きで被い空気が入らないように密着し、次いで端をテープで止め密閉した。次いでドライヤーにてフィルムを収縮させ板側面にさらに密着させた。このパレットを室温 60℃の熱処理室に入れ 32 時間処理を行い感光性平板印刷版を得た。

【0176】実施例 D 5

上記感光性平板印刷版を 1000 枚を木製パーティクルボードに乗せた樹脂性パレットの上に堆積した。次いで調湿されていない相対湿度 7% 絶対湿度 0.0087 kg/kg' 温度 60℃熱処理室に入れ 32 時間処理を行い感光性平板印刷版を得た。

実施例 D 6

上記感光性平板印刷版を 1000 枚を木製パーティクルボードに乗せた樹脂性パレットの上に堆積した。次いで調湿されていない相対湿度 12% 絶対湿度 0.015 kg/kg' 60℃熱処理室に入れ 32 時間処理を行い感光性平板印刷版を得た。

【0177】上記感光性平板印刷版を回転ドラム上に取 第 5 表

	感 度 (mJ/cm^2)	現像時間 適正幅 (秒)	版の不均 一部の面 積率(%)	現像性 判定	耐刷 性 (枚)	耐薬 品性	保存 性
実施例 D 1	140	20~35	2	○△	10万	○	○
実施例 D 2	140	25~45	2	○	10万	○	○
実施例 D 3	140	27~57	1	○	10万	○	○
実施例 D 4	140	27~55	0.4	◎	10万	○	○
実施例 D 5	140	27~50	1.9	×	10万	○	○
実施例 D 6	140	27~50	1.5	×	10万	○	○

【0185】参考例 E 1～E 3、実施例 E 1～E 2

参考例 E 1

金属薄板として、厚さが 0.29 mm、幅が 1180 mm のアルミニウム薄板（JIS 合金 1050）のウェブを用い、合い紙として天然パルプ 100%、厚さ 0.0

り付け、黄色灯下で半導体レーザープロッター（CREO 社製、Trendsetter 830 nm）をレーザー光（8W）により走査露光を行った。次いでアルカリ性現像液 MT-4（三菱化学製 ポジ型平板用）を 2.3 倍希釈し、31℃、自現機 G&J 社製 MT-850X にて現像を行い下記方法で各性能評価を行った。

【0178】（保護材の水分の測定方法）処理前の概堆積され感光性平板印刷版の上から 10 枚目の保護材を素早くサンプリングし JISP 8127-1979 の測定方法に従い測定を行った。

現像性判定

【0179】（現像適正時間の幅の測定）実施例 C 1 と同様の方法により測定した。

（感度）実施例 C 1 と同様の方法により測定した。

【0180】（感光層の版全面の現像均一性）実施例 C 1 と同様の方法により測定した。

【0181】（残膜率の測定）実施例 A 1 と同様の方法により測定した。

【0182】〔耐刷性〕実施例 A 1 と同様の方法により測定した。

〔耐薬品性〕実施例 A 1 と同様の方法により測定した。

【0183】〔保存性〕実施例 A 1 と同様の方法により測定した。実施例 D 1～D 6 の評価結果を第 5 表に示す。

【0184】

【表 11】

5 mm、秤量 35 g/ m^2 、幅 1175 mm の合紙ウェブの片面に、ポリエチレンを 8 μm の厚みにラミネートしたものを用いた。これらを静電気を利用して接着し、1000 mm の長さにカッティングしたのち、厚さ 15 mm のパーティクルボード、厚さ 30 mm の断熱材（商

品名：フォームナートP I F ボード)、当てボール紙をそれぞれ順番に載せた樹脂パレットの上に860枚堆積した。さらに堆積されたシートの上には、厚さ50mmのグラスウール断熱材(商品名：ファイン・ジャケット)を載せ、これを雰囲気温度設定60℃の熱処理室に入れて32時間熱処理した。

【0186】参考例E2

金属薄板として、厚さが0.20mm、幅が1180mmのアルミニウム薄板(JIS合金1050)のウェブを用い、合い紙として天然パルプ100%、厚さ0.05mm、秤量35g/m²、幅1175mmの合紙ウェブの片面に、ポリエチレンを8μmの厚みにラミネートしたものをを用いた。これらを静電気を利用して接着し、900mmの長さにカッティングしたのち、厚さ15mmのパーティクルボード、厚さ30mmの断熱材(商品名：フォームナートP I F ボード)、当てボール紙をそれぞれ順番に載せた樹脂パレットの上に600枚堆積した。さらに堆積されたシートの上には、厚さ50mmのグラスウール断熱材(商品名：ファイン・ジャケット)を載せ、これを雰囲気温度設定60℃の熱処理室に入れて32時間熱処理した。

【0187】参考例E3

参考例E1において断熱材のみ使用せず、同様に860枚堆積したシートを同熱処理室に入れ24時間熱処理した。その結果は、図14～16に示す通りであった。参

〔感光液〕

光熱変換物質；前記のS-53の化合物	0.04g
アルカリ可溶性樹脂；m-クレゾール/p-クレゾール/フェノール ノボラック樹脂(モル比3:2:5)	1.0g
溶解抑制剤；クリスタルバイオレットラクトン	0.1g
添加剤1；サイメル300(三井サイテック(株)製)	0.01g
添加剤2；シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸	0.05g
添加剤3；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット	0.04g
溶媒；メチルセロソルブ	6.6g
エチルセロソルブ	1.7g

【0191】〔熱処理〕上記感光性印刷版の感光層面に、厚さ8μmのポリエチレンを片面にラミネートした水分含有量4%、材質天然パルプ紙、厚さ50μm、重さ35g/dm²の保護材を供給し断裁装置にて長さ1000mmにカットし、木製パーティクルボードを乗せさらに断熱材を乗せた樹脂性パレットの上に860枚堆積した。その後上部にグラスウール断熱材を乗せ雰囲気60℃の部屋に入れ32時間処理を行い感光性印刷版を得た。

【0192】〔評価〕

(製版)上記感光性平版印刷版を回転ドラム上に取り付け、黄色灯下で半導体レーザープロッター(CREO社製、Trendsetter 830nm)をレーザー

考例E3(図16)では、堆積の上部と中央部の温度差が10℃以上となっているのに対し、参考例E1(図14)、参考例E2(図15)では、3℃以内に抑えられている。

【0188】実施例E1

〔平版印刷版の作製〕

〔アルミニウム板の作製〕厚さ0.29mm幅1200mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理を行なった後、0.5モル/リットルの濃度の硝酸水溶液中において、温度25℃、電流密度60A/dm²、処理時間30秒の条件で電解エッチング処理を行なった。次いで5重量%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、10秒間のデスマット処理を施した後、20重量%硫酸溶液中で、温度20℃、電流密度3A/dm²、処理時間1分の条件で陽極酸化処理を行なった。更に、80℃の熱水で20秒間熱水封孔処理を行ない、平版印刷版用支持体のアルミニウム板を作製した。

【0189】〔感光層の形成〕下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にロールコーターで塗布し、85℃にて2分間乾燥させ膜厚24mg/dm²の感光性層を設け、感光性印刷版を得た。

【0190】

〔表12〕

光(8W)により走査露光を行った。次いでアルカリ性現像液DP4(富士フィルム社製、ポジ型平版用)を7倍希釈し、28℃で5秒間ごと120秒までの現像を行い下記方法で各性能評価を行った。

【0193】(現像適正時間の幅の測定)実施例A1と同様の方法により測定した。

(耐刷性)実施例A1と同様の方法により測定した。

【0194】実施例E2

断熱材を当てなかった以外は実施例E1と同じ操作を行って24時間熱処理し感光性印刷版を得た。その結果は第6表に示す通りであった。

【0195】

〔表13〕

第6表

	現像時間適正幅 (秒)	耐刷性 (万枚)
実施例E1：上部	50～110	10
中央	50～110	10
下部	50～110	10
実施例E2：上部	30～100	2
中央	20～20	2
下部	30～30	2

【0196】実施例F1～F7

〔平版印刷版の作製〕

〔アルミニウム板の作製〕厚さ0.24mm幅1200mm、アルミニウム板（材質1050、調質H16）を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理を行なった後、0.5モル/リットルの濃度の硝酸水溶液中において、温度25℃、電流密度60A/dm²、処理時間30秒の条件で電解エッチング処

〔感光液〕

増感色素；前記のS-53の化合物	0.04g
アルカリ可溶性樹脂；m-クレゾール/p-クレゾール/フェノール ノボラック樹脂（モル比3：2：5）	1.0g
溶解抑制剤1；クリスタルバイオレットラクトン	0.1g
溶解抑制剤2；ノボラック樹脂と上記化合物（V）が エステル結合したもの	0.1g
添加剤1；サイメル300（三井サイテック（株）製）	0.01g
添加剤2；シクロヘキサン-1、2-ジカルボン酸	0.05g
添加剤3；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット	0.04g
溶媒；メチルセロソルブ	7.2g
エチルセロソルブ	1.8g

【0198】実施例F1

上記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にロールコーターで塗布し、第1の乾燥工程にて45℃、33秒間乾燥させ、続いて第2の乾燥工程にて60℃、43秒間乾燥させ20mg/dm²の感光性層を設け、乾燥後、絶対湿度0.043kg/kgの環境下で24hr処理し感光性平板印刷版を得た。

実施例F2

上記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にロールコーターで塗布し、第1の乾燥工程にて45℃、33秒間乾燥させ、続いて第2の乾燥工程にて60℃、43秒間乾燥させ24mg/dm²の感光性層を設け、乾燥後、絶対湿度0.043kg/kgの環境下で24hr処理し感光性平板印刷版を得た。

【0199】実施例F3

上記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にロールコーターで塗布し、第1の乾燥工程にて35℃、33秒間乾燥させ、第2の乾燥工程にて6

理を行なった。次いで5重量%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、10秒間のデスマット処理を施した後、20重量%硫酸溶液中で、温度20℃、電流密度3A/dm²、処理時間1分の条件で陽極酸化処理を行なった。更に、80℃の熱水で20秒間熱水封孔処理を行ない、平版印刷版用支持体のアルミニウム板を作製した。

【0197】

【表14】

0℃、43秒間乾燥させ20mg/dm²の感光性層を設け、乾燥後、絶対湿度0.043kg/kgの環境下で24hr処理し感光性平板印刷版を得た。

実施例F4

上記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にロールコーターで塗布し、第1の乾燥工程にて35℃、33秒間乾燥させ、続いて第2の乾燥工程にて60℃、43秒間乾燥させ24mg/dm²の感光性層を設け、乾燥後、絶対湿度0.043kg/kgの環境下で24hr処理し感光性平板印刷版を得た。上記感光性平板印刷版を55℃絶対湿度0.037kg/kgの環境下で24hr処理し感光性平板印刷版を得た。

【0200】実施例F5

上記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にロールコーターで塗布し、第1の乾燥工程にて45℃、33秒間乾燥させ、続いて第2の乾燥工程にて70℃、43秒間乾燥させ24mg/dm²の感光

性層を設け、乾燥後、絶対湿度 0.043 kg/kg の環境下で 24 hr 処理し感光性平板印刷版を得た。

【0201】実施例F6

上記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にロールコーターで塗布し、第1の乾燥工程にて 75°C 、33秒間乾燥させ、続いて第2の乾燥工程にて 90°C 、43秒間乾燥させ 24 mg/dm^2 の感光性層を設け、乾燥後、絶対湿度 0.043 kg/kg の環境下で 24 hr 処理し感光性平板印刷版を得た。

実施例F7

上記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にロールコーターで塗布し、第1の乾燥工程にて 45°C 、33秒間乾燥させ、続いて第2の乾燥工程にて 80°C 、43秒間乾燥させ 18 mg/dm^2 の感光性層を設け、乾燥後、絶対湿度 0.043 kg/kg の環境下で 24 hr 処理し感光性平板印刷版を得た。

【0202】〔製版工程〕上記感光性平版印刷版を回転ドラム上に取り付け、黄色灯下で半導体レーザープロッター（CREO社製、Trendsetter 830nm）をレーザー光（8W）により走査露光を行った。次いでアルカリ性現像液MT-4（三菱化学製 ポジ型平版用）を2.3倍希釈し、 31°C 、自現機G&J社製MT-850Xにて現像を行い下記方法で各性能評価を行った。

（現像適正時間の幅の測定）MT4の2.3倍希釈における現像処理で上記露光機において 160 mJ/cm^2 のレーザーエネルギーで照射した照射部が全て溶解する時間からレーザーの未照射部（ベタ部）が10%溶解する時間までを測定し、その差をとった。なお該現像適正時間の幅は、大きいほどよく、該処理が効果的に進んでいることを示す。

【0203】（感光層のTgの測定）上記感光液を液温 25°C 、雰囲気 25°C において塗布し、続いて熱風乾燥機 50°C で3分間乾燥させ 24 mg/dm^2 の感光層を得た。この時の恒率乾燥時間30秒であった。該感光層をD-DSCでTgを測定した。この時のTgは、 53°C であった。

（恒率乾燥時間）固形分濃度と物性値、溶媒濃度と物性値、膜厚、乾燥条件から計算し算出した。恒率乾燥の時間を計算した一例を図5に示す。恒率乾燥終了点は、蒸発工程の塗膜の内部拡散律速に達する点をいうが、実際的には、乾燥による塗膜厚さの変位量がほぼ停止した点（塗膜厚さのグラフを書くと変曲点にあたる）として観測される。熱風乾燥の熱伝達係数は、図4の1の第一乾燥工程は、 $24\text{ kcal/m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{K}$ 、図4の第2乾燥工程は、 $50\text{ kcal/m}^2\cdot\text{hr}\cdot^{\circ}\text{C}$ 、固形分濃度13%とした。

【0204】（感度）上記露光条件及び現像条件で 28°C 40秒間浸漬し適正画像が得られるレーザーエネルギー量の最小値（ mJ/cm^2 ）。

（耐刷性）上記露光機で 160 mJ/cm^2 8Wの露光量で印刷用パターンを焼き付け、上記現像条件で処理し印刷版を作成した。これを用いて10万枚の印刷を行ない。小点3%のやられ具合を25倍ルーペにて目視評価した。印刷条件は、東洋インキハイエコー紅 3%出力、湿し水：アストロNo1、マーク2 1% PH=5.0 40%出力、印刷紙：OKアート、印刷速度：6000枚/hr 印圧：0.13で行った。

【0205】（耐薬品性）ガム耐薬性：上記露光条件及び現像条件で現像後、ガム液富士フィルム社性GU7に2時間浸漬し未露光部（ベタ部）の残膜率を反射濃度計にて測定し評価した。評価基準は、上記残膜率測定値で
○：100%～90% △：90%～80% ×：80%以下とした。

（保存性）大きさ $1030\times 800\text{ mm}$ 30枚を防湿紙で包装し 25°C 湿度56%の環境下にて3ヶ月間保存し、性能変動を上記露光方法でDP4の7倍希釈にて現像し評価した。評価基準は、上記露光条件及び現像条件で印刷版を作成し ○：変動値 $\pm 10\%$ 以内 △： $\pm 20\%$ 以内 ×： $\pm 20\%$ 以上とした。実施例F1～F7の評価結果を第7表に示す。

【0206】

【表15】

第7表

	感 度 mJ/cm ²	塗布乾 燥後Tg (℃)	恒温乾 燥時間 (秒)	現像時 間適正 幅 (秒)	現像 性判 定	耐刷 性 (枚)	耐薬 品性	保存 性
実施例F1	140	56	27.5	20~35	○△	10万	○	○
実施例F2	140	53	27.5	25~45	○	10万	○	○
実施例F3	100	53	29	27~57	○	10万	○	○
実施例F4	100	52.5	34	27~55	◎	10万	○	○
実施例F5	140	53.5	27.5	27~55	◎	10万	○	○
実施例F6	200	73	17.5	27~50	×	10万	○	○
実施例F7	160	63	21	27~50	×	10万	○	○

【0207】実施例G1~G3

[平版印刷版の作製]

[アルミニウム板の作製]厚さ0.24mm幅1200mmのアルミニウム板(材質JIS1050、調質H16)を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理を行った後、0.5モル/リットルの濃度の硝酸水溶液中において、温度25℃、電流密度60A/dm²、処理時間30秒の条件で電解エッチング処理を行った。次いで5重量%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、10秒間のデスマット処理を施したあと、

[感光液]

光熱変換色素：前記のS-53の化合物	0.04g
アルカリ可溶性樹脂：m-クレゾール/p-クレゾール/フェノール	
ノボラック樹脂(モル比3:2:5)	1.0g
溶解抑制剤1：クリスタルバイオレットラクトン	0.1g
溶解抑制剤2：ノボラック樹脂と上記化合物(V)が	
エステル結合したもの	0.1g
添加剤1：サイメル300(三井サイテック(株)製)	0.01g
添加剤2：シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸	0.05g
添加剤3：テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット	0.04g
溶媒：メチルセルソルブ	7.2g
エチルセルソルブ	1.8g

【0210】実施例G1

上記感光性平版印刷版の感光層面に、水分含有率4.0%、材質天然パルプ紙、厚さ100μm、重量25g/dm²の保護材を供給し断裁装置にて長さ1180mm×900mmにカットし、木製パーティクルボードを乗せた樹脂性パレットの上に900枚堆積した。堆積物の側面を熱収縮性シートで被覆した後、ドライヤーでシートを収縮させて密着させる。堆積物上部に1200mm×

20重量%硫酸溶液中で、温度20℃、電流密度3A/dm²、処理時間1分間の条件で陽極酸化処理を行った。更に、80℃の熱水で20秒間熱水封孔処理を行い、平版印刷版用支持体のアルミニウム板を作製した。

【0208】下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にワイヤーバーで塗布し、85℃にて2分間乾燥させ膜厚24mg/dm²の感光性層を設け、感光性平版印刷版を得た。

【0209】

【表16】

1400mmのマット状の断熱材をのせる。その後雰囲気65℃の部屋に搬入し、板温が60℃に達するまでの時間を測定する。

【0211】実施例G2

上記感光性平版印刷版の感光層面に、水分含有率4.0%、材質天然パルプ紙、厚さ100μm、重量25g/dm²の保護材を供給し断裁装置にて長さ1180mm×900mmにカットし、木製パーティクルボードを乗せ

た樹脂性パレットの上に900枚堆積した。堆積物の側面を熱収縮性シートで被覆した後、ドライヤーでシートを収縮させて密着させる。堆積物側面に、ワット密度 457 W/m^2 の面状発熱体 $300\text{ mm} \times 4200\text{ mm}$ (1.26 m^2) を側面に巻き付け、その外側を更に熱収縮性樹脂フィルムを巻き付け熱を加えて収縮させて発熱体と堆積版側面を密着させる。堆積物の上部に $1200\text{ mm} \times 1400\text{ mm}$ のマット状の断熱材をのせる。その後雰囲気 65°C の部屋に搬入し、同時に面状発熱体に電圧 (100 V) を掛け発熱させる。板温が 60°C に達するまでの時間を測定する。

【0212】実施例G3

上記感光性平版印刷版の感光層面に、水分含湯率4.0%、材料天然パルプ紙、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 、重量 25 g/

第8表

	板温が 60°C に達するまでの時間
実施例G1	32時間
実施例G2	14時間
実施例G3	10時間

【0214】実施例H1～H2

〔平版印刷版の作製〕

〔アルミニウム板の作製〕厚さ 0.24 mm 幅 1200 mm のアルミニウム板 (材質 JIS1050、調質 H16) を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で 60°C で1分間脱脂処理を行った後、0.5モル/リットルの濃度の硝酸水溶液中において、温度 25°C 、電流密度 60 A/dm^2 、処理時間30秒の条件で電解エッチング処理を行った。次いで5重量%水酸化ナトリウム水溶液中で 60°C 、10秒間のデスマット処理を施したあと、

〔感光液〕

光熱変換色素：前記のS-53の化合物	0.04g
アルカリ可溶性樹脂：m-クレゾール/p-クレゾール/フェノール	
ノボラック樹脂 (モル比3:2:5)	1.0g
溶解抑制剤1：クリスタルバイオレットラクトン	0.1g
溶解抑制剤2：ノボラック樹脂と上記化合物(V)が	
エステル結合したもの	0.1g
添加剤1：サイメル300 (三井サイテック (株) 製)	0.01g
添加剤2：シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸	0.05g
添加剤3：テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット	0.04g
溶媒：メチルセルソルブ	7.2g
エチルセルソルブ	1.8g

【0216】実施例H1

上記感光性平版印刷版の感光層面に、水分含有率4.0%、材質天然パルプ紙、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 、重量 25 g/

dm^2 の保護材を供給し断裁装置にて長さ $1180\text{ mm} \times 900\text{ mm}$ にカットし、木製パチクルボードを乗せた樹脂性パレットの上に900枚堆積した。堆積物の側面にワット密度 457 W/m^2 の面状発熱体 $300\text{ mm} \times 4200\text{ mm}$ (1.26 m^2) を側面に巻き付け、その外側に熱収縮性樹脂フィルムを巻き付け熱を加えて収縮させて発熱体と堆積版側面を密着させる。更にその側面に $350\text{ mm} \times 4400\text{ mm}$ のマット状の断熱材を巻き付け、堆積物の上部に $1200\text{ mm} \times 1400\text{ mm}$ のマット状の断熱材をのせる。その後、常温雰囲気下で面状発熱体に電圧 (100 V) を掛け発熱させる。板温が 60°C に達するまでの時間を測定する。

【0213】

【表17】

20重量%硫酸溶液中で、温度 20°C 、電流密度 3 A/dm^2 、処理時間1分間の条件で陽極酸化処理を行った。更に、 80°C の熱水で20秒間熱水封孔処理を行い、平版印刷版用支持体のアルミニウム板を作製した。下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板上にワイヤーバーで塗布し、 85°C にて2分間乾燥させ膜厚 24 mg/dm^2 の感光性層を設け、感光性平版印刷版を得た。

【0215】

【表18】

dm^2 の保護材を供給し断裁装置にて長さ $1180\text{ mm} \times 900\text{ mm}$ にカットし、木製パチクルボードを乗せた樹脂性パレットの上に900枚堆積した。堆積物の側

面を熱収縮性シートで被覆した後、ドライヤーでシートを収縮させて密着させる。堆積物上部に1200mm×1400mmのマット状の断熱材をのせる。その後雰囲気65℃の部屋に搬入し、空気循環装置を作動させずに板温が60℃に達するまでの時間を測定する。

【0217】実施例H2

上記感光性平版印刷版の感光層面に、水分含有率4.0%、材質天然パルプ紙、厚さ100μm、重量25g/dm²の保護材を供給し断裁装置にて長さ1180mm×900mmにカットし、木製パチクルボードを乗せた樹脂性パレットの上に900枚堆積した。堆積物の側

第9表

	板温が60℃に達するまでの時間
実施例H1	21時間
実施例H2	18時間

【0219】

【発明の効果】本発明は特に近赤外レーザ光に対し後加熱処理を必要とせず、優れた感度特性を有し、更に保存性及び耐薬品性並びに耐刷性の良好なポジ型感光性組成膜ならびにポジ型感光性平版印刷版を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明ポジ型感光性平版印刷版の感光層の溶解速度を示すグラフ1：傾斜度の定義を示す。図1中、サンプル1は実施例A6に、サンプル2は実施例A5にそれぞれ対応する。

【図2】本発明ポジ型感光性平版印刷版の感光層の溶解速度を示すグラフ2：傾斜度S₂の定義を示す。

【図3】本発明ポジ型感光性平版印刷版の感光層の溶解速度を示すグラフ3：傾斜度S₃の定義を示す。図3は、図1と同じ曲線を示しているが、得ようとするデータが異なるものである。

【図4】本発明に用いられる乾燥工程の一実施態様の概略図

【図5】本発明に用いられる乾燥工程における、塗布膜厚の変位量、及び塗布面温度を表すグラフ。

【図6】本発明に用いられる加熱下保持方法（エージング方法）を示す縦断面図

【図7】本発明に用いられる他の加熱下保持方法（エージング方法）を示す縦断面図

【図8】本発明に用いられる加熱下処理工程の一実施態様の概略図であり、平版印刷版を保護材と共に堆積したものを非透湿性材料で被覆したものである。

【図9】本発明に用いられる加熱下処理工程の一実施態様の概略図であり、平版印刷版を保護材と共にコイル条

面を熱収縮性シートで被覆した後、ドライヤーでシートを収縮させて密着させる。堆積物側面に、堆積物の上部に1200mm×1400mmのマット状の断熱材をのせる。その後雰囲気65℃の部屋に搬入し、空気循環装置を作動させて板温が60℃に達するまでの時間を測定した。このときの堆積物周囲の空気の流れは、空気循環装置に対抗する堆積した平版印刷版の面の四隅における平均値で6.0m/sであった。実施例H1、H2の結果を第9表に示す。

【0218】

【表19】

に巻き取り、非透湿性材料で被覆したものである。

【図10】本発明に用いられる加熱下処理工程の一実施態様の概略図であり、平版印刷版を保護材と共に堆積したものを面状の発熱体で被覆したものである。

【図11】本発明に用いられる加熱下処理工程の一実施態様の概略図であり、平版印刷版を保護材と共に堆積したものをエージング処理を行うための、空気循環装置を備えたエージング室である。

【図12】本発明に用いられる加熱下処理工程の一実施態様の概略図であり、平版印刷版を保護材と共に堆積したものの上下面に断熱材を当てたものである。

【図13】本発明に用いられる加熱下処理工程の一実施態様の概略図であり、平版印刷版を保護材と共にコイル条に巻き取り、コイルの芯材と外面の被覆材に断熱材を用いたものである。

【図14】参考例E1における温度分布を示すグラフ

【図15】参考例E2における温度分布を示すグラフ

【図16】参考例E3における温度分布を示すグラフ

【符号の説明】

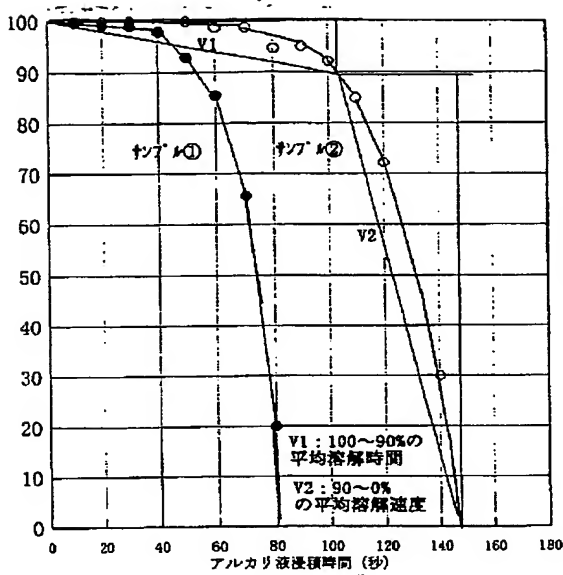
- 1 ポジ型感光性平版印刷版
- 2 保護材
- 3 パレット
- 4 非透湿性材料
- 5 断熱材
- 6 コイル芯材
- 7 エージング室
- 8 空気循環装置
- 9 面状の発熱体
- 11 第1乾燥工程
- 12 第2乾燥工程

13 熱風乾燥スリットノズル

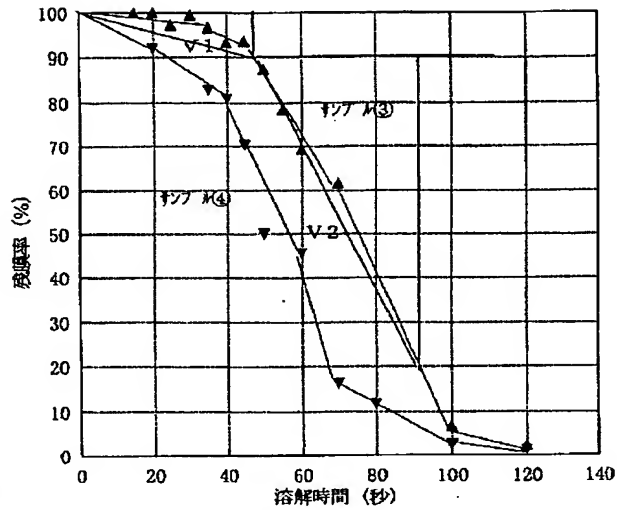
14 搬送ロール

15 アルミ条（感光層塗布後、切断前のポジ型感光性平版印刷版）

【図1】



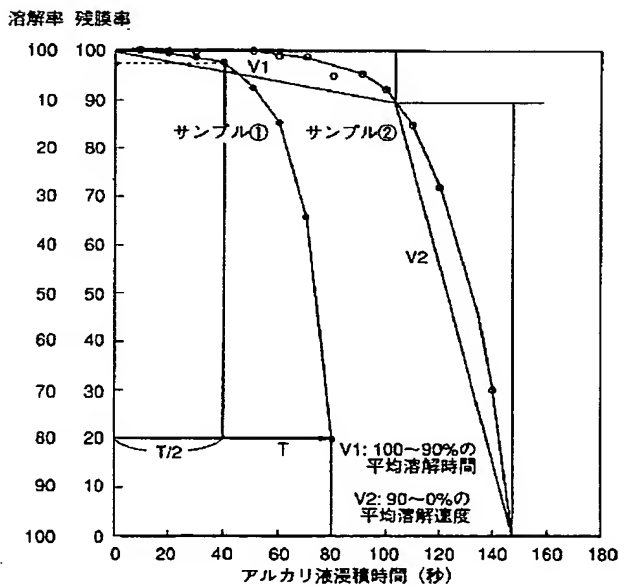
【図2】



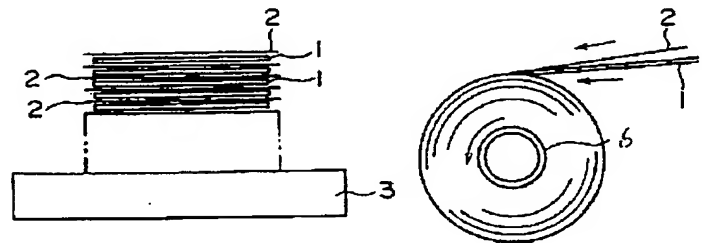
【図6】

【図7】

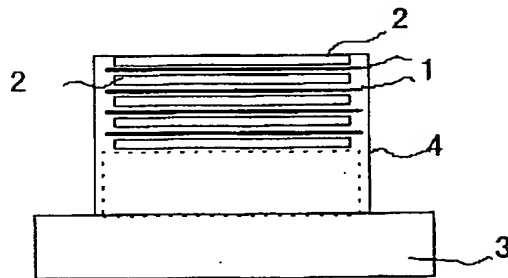
【図3】



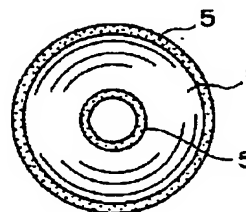
サンプル①の傾斜度 S_0 の算出
 溶解度80%に達する時間 T は80秒
 $T/2=40$ 秒の時点における溶解率は3%
 従って傾斜度 $S_0=3$



【図8】



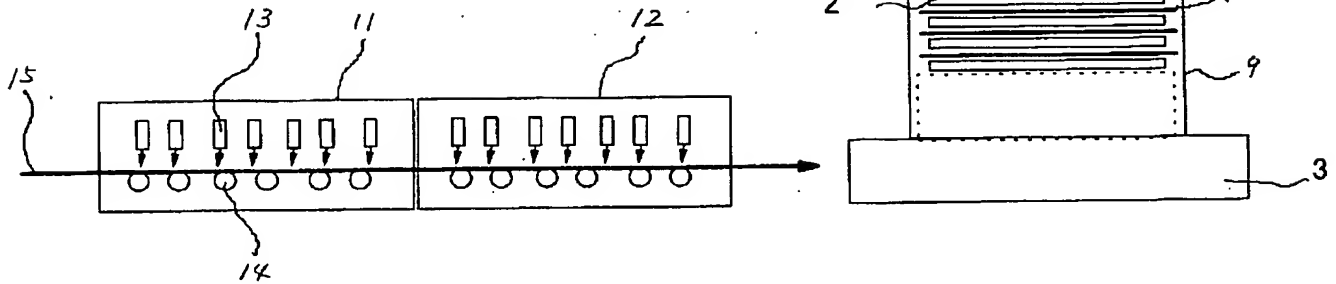
【図13】



【図4】

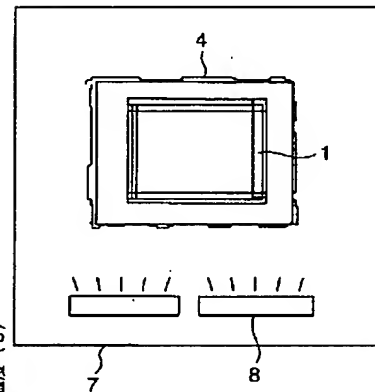
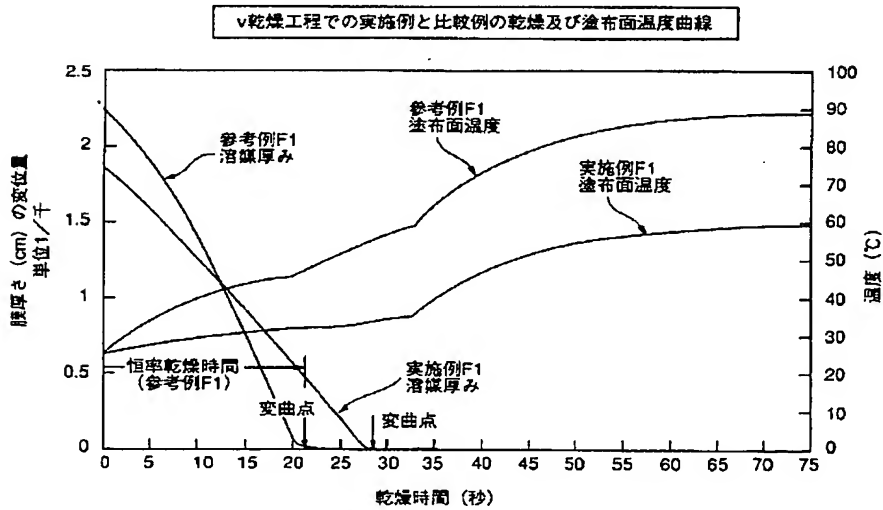
【図10】

乾燥工程概要図



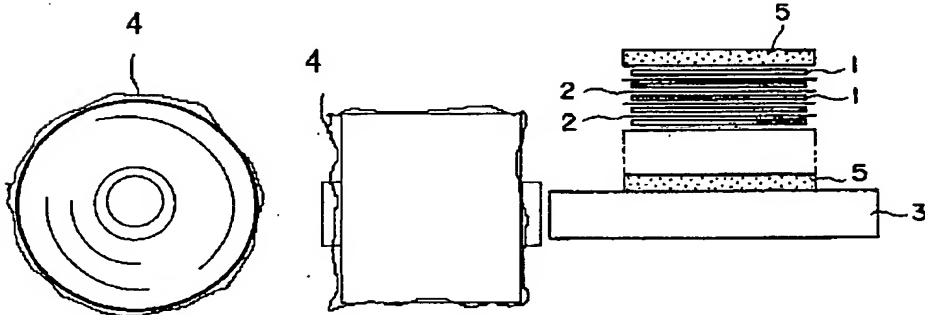
【図11】

【図5】

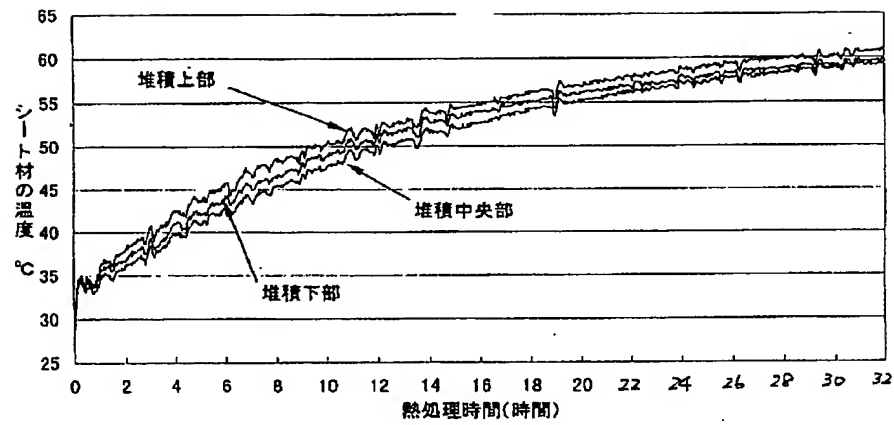


【図9】

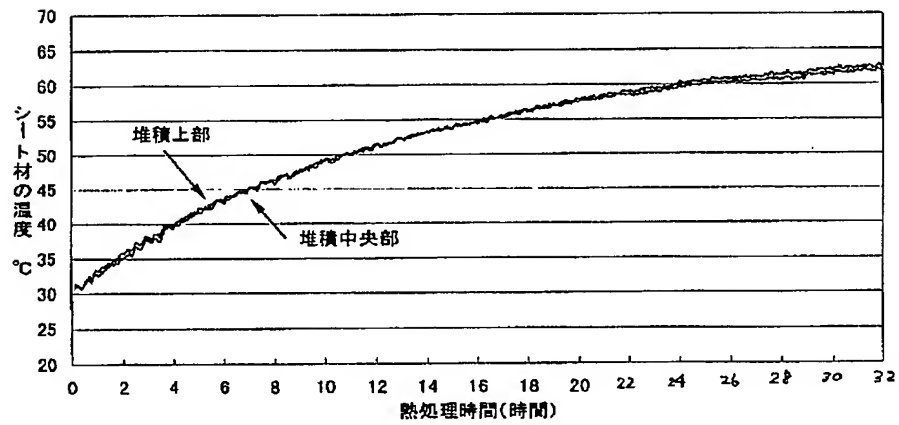
【図12】



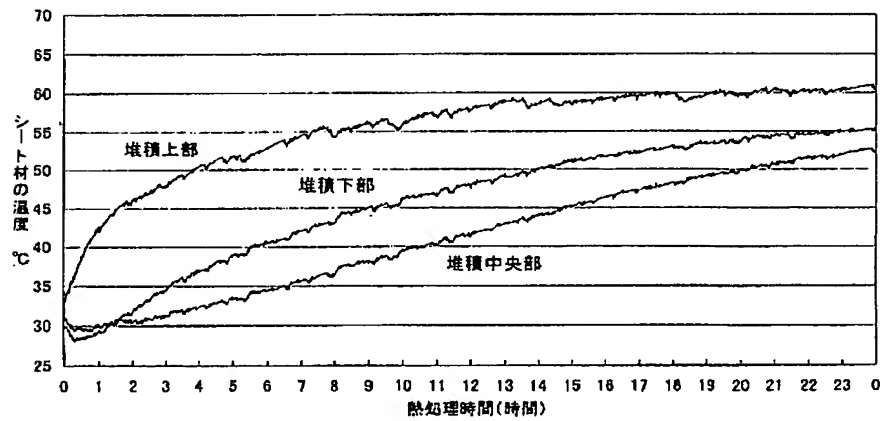
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト (参考)
G 0 3 F 7/039		G 0 3 F 7/039	
7/30		7/30	
7/38	5 0 1	7/38	5 0 1
(31) 優先権主張番号	特願平11-211957	(72) 発明者	八木澤 宏征
(32) 優先日	平成11年 7 月27日 (1999. 7. 27)		茨城県鹿島郡波崎町砂山14番地 三菱化学
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		株式会社鹿島事業所内
(31) 優先権主張番号	特願平11-211958	F タ-ム (参考)	2H025 AA01 AA04 AA06 AA07 AA12
(32) 優先日	平成11年 7 月27日 (1999. 7. 27)		AB03 AC01 AC08 AD03 BJ00
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		BJ09 CB17 CB29 CB52 CC16
(31) 優先権主張番号	特願平11-236705		CC20 DA11 FA10 FA17
(32) 優先日	平成11年 8 月24日 (1999. 8. 24)		2H096 AA07 AA08 BA16 BA20 CA20
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		DA10 EA04 GA08 GA09 GA10
(72) 発明者	赤松 雅夫		GA11 JA02 LA17 LA30
	茨城県鹿島郡波崎町砂山14番地 三菱化学		2H114 AA04 AA23 AA30 BA01 BA10
	株式会社鹿島事業所内		DA03 DA05 DA08 DA21 DA26
			DA29 DA41 DA52 DA59 DA64
			EA01 EA03 EA10 FA06 FA08
			FA10 GA01 GA38

THIS PAGE BLANK (USPTO)